



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

IARA JENNIFER MOURA DUARTE

**ADSORÇÃO DE FÁRMACOS UTILIZANDO RESÍDUOS SIDERÚRGICOS
RICOS EM ÓXIDO DE FERRO COMO MATERIAIS ADSORVENTES**

Fortaleza

2024

IARA JENNIFER MOURA DUARTE

ADSORÇÃO DE FÁRMACOS UTILIZANDO RESÍDUOS SIDERÚRGICOS RICOS
EM ÓXIDO DE FERRO COMO MATERIAIS ADSORVENTES

Tese apresentada ao Programa De Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutora em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Coorientador: Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque.

Fortaleza

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

D872a Duarte, Iara Jennifer Moura.

Adsorção de fármacos utilizando resíduos siderúrgicos ricos em óxido de ferro como materiais adsorventes / Iara Jennifer Moura Duarte. – 2024.
226 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2024.

Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Coorientação: Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque.

1. contaminante emergente. 2. fármacos. 3. resíduo siderúrgico. 4. adsorção. I. Título.

CDD 628

IARA JENNIFER MOURA DUARTE

ADSORÇÃO DE FÁRMACOS UTILIZANDO RESÍDUOS SIDERÚRGICOS RICOS EM
ÓXIDO DE FERRO COMO MATERIAIS ADSORVENTES

Tese apresentada ao Programa De Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutora em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Aprovada em: 29/07/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (orientador)
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque (coorientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará– IFCE

Prof.^{fa}. Dr.^a Marisete Dantas de Aquino
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Iran Eduardo Lima Neto
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. José Galberto Martins da Costa
Universidade Regional do Cariri - URCA

Prof. Dr. Vicente de Oliveira Sousa Neto
Universidade Estadual do Ceará - UECE

Fortaleza
2024

À minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que fortaleceu meu espírito nos momentos de desafio e aflição.

À minha família, expresso minha profunda gratidão pelo amor, apoio incondicional e compreensão durante os momentos desafiadores desta jornada acadêmica. Suas palavras de encorajamento foram meu sustento nos momentos difíceis.

Ao meu orientador, Professor Dr. Ronaldo Nascimento, pela sua orientação sábia, conselhos e “insights”, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu coorientador, Professor Dr. Hugo Buarque, pela disponibilidade, contribuição e suporte durante todo o trabalho da tese.

Um agradecimento especial aos colegas de laboratório e amigos de doutorado (Larissa, Maysa, Kátia, Josália, Hélio, Joaquim, Thiago, Jonas, Gleson e Rosangela), que compartilharam ideias, experiências e me incentivaram ao longo deste processo. Suas contribuições foram inestimáveis.

Aos professores do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, pelo conhecimento transmitido, em especial aos professores Fernando e Marisete.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, pelo auxílio durante o todo o período de doutorado.

Aos Laboratório de Análises de Traços (LAT), Laboratório de Análise de Água (LANAGUA) e Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LabPOA), que foram essenciais para a realização da tese.

Aos Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN), Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO² e Central Analítica, que foram fundamentais para a caracterização dos materiais utilizados.

Mais uma vez, ao Professor Hugo por ter disponibilizado o Laboratório de Química Analítica (LQA) do Instituto Federal do Ceará para a realização da minha tese. Em especial, aos alunos Tais, Valmir, Vanderson, Miguel, Karla, Michele, João, Paulo Victor, Felipe e à técnica Cecília, por todo o apoio.

Agradeço aos membros da banca examinadora por dedicarem seu tempo e expertise para avaliar este trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), pelo apoio financeiro para a consecução do projeto de Doutorado - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Os fármacos são contaminantes emergentes de grande preocupação devido aos seus efeitos adversos nos organismos vivos. Além disso, o tratamento desses poluentes por processos convencionais é ineficiente. Diante dessa problemática, este estudo propõe o uso de resíduos siderúrgicos ricos em óxidos de ferro como adsorventes alternativos na adsorção dos fármacos amoxicilina (AMX), cafeína (CFN), ciprofloxacino (CIP) e diclofenaco (DCF). Para os testes de afinidade, foram utilizados seis resíduos siderúrgicos: pó de despoeiramento do precipitador eletrostático (I); carepa de placa (II); pó do conversor Linz e Donawitz (III); pó do coletor do alto-forno (IV); pó do despoeiramento da casa de corrida do alto-forno (V); e pó do sistema de despoeiramento do reator Kanbara (VI). Os testes de adsorção revelaram que os resíduos siderúrgicos II e IV apresentaram maior seletividade para o ciprofloxacino, enquanto o resíduo VI obteve maior seletividade para a cafeína. Para a determinação de cafeína e ciprofloxacino em efluentes utilizando técnicas espectrométricas, foram validados e desenvolvidos métodos de espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-vis). Como resultado, os testes de adsorção foram realizados em pH 7 e no comprimento de onda de 273 nm para CFN e CIP. Os resultados demonstraram que não existe efeito de matriz ao comparar o coeficiente angular das curvas analíticas (com matriz ambiental e sem matriz ambiental). Considerando as figuras de mérito, os métodos desenvolvidos e validados mostraram-se eficientes na quantificação dos fármacos avaliados. No teste de adsorção de CFN utilizando o material VI, o tempo de equilíbrio foi alcançado em 96 horas de contato entre o adsorvente e o adsorvato, com remoção de 84,00%, 81,09% e 73,19% para as concentrações iniciais de 10 mg L⁻¹, 20 mg L⁻¹ e 30 mg L⁻¹ de cafeína. O modelo de pseudo-primeira ordem descreveu melhor o comportamento experimental. Os valores da variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) foram negativos, indicando que o processo de adsorção é viável e espontâneo. Para o teste de adsorção de CIP utilizando os resíduos II e IV, a cinética seguiu a equação de taxa de pseudo-primeira ordem. A capacidade máxima de adsorção para CIP, baseada no modelo de Sips, foi de 41,85 mg g⁻¹ na temperatura de 45°C. Por fim, os melhores materiais adsorventes foram impregnados com resíduo de pó de serragem (BCS₅₀₀), a fim de melhorar a área superficial dos resíduos siderúrgicos (IIC₅₀₀, IVC₅₀₀ e VIC₅₀₀). O melhor valor de área superficial BET foi obtido para o BCS₅₀₀ ($S_{BET} = 187 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Portanto, a utilização de resíduos siderúrgicos como adsorventes destaca-se como uma estratégia promissora na busca por soluções inovadoras para lidar com a problemática dos compostos emergentes em ambientes aquáticos.

Palavras-chave: contaminantes emergentes; fármacos; águas residuárias; resíduo siderúrgico; adsorção.

ABSTRACT

Pharmaceuticals are emerging contaminants of great concern due to their adverse effects on living organisms. Furthermore, conventional processes for treating these pollutants are inefficient. In light of this issue, this study proposes the use of steel wastes rich in iron oxides as alternative adsorbents for the adsorption of the pharmaceuticals amoxicillin (AMX), caffeine (CFN), ciprofloxacin (CIP), and diclofenac (DCF). For the affinity tests, six steel wastes were used: dust from the electrostatic precipitator (I); scale from the plate mill (II); dust from the Linz and Donawitz converter (III); dust from the blast furnace collector (IV); dust from the blast furnace cast house dedusting system (V); and dust from the Kanbara reactor dedusting system (VI). The adsorption tests revealed that steel wastes II and IV showed greater selectivity for ciprofloxacin, while waste VI had higher selectivity for caffeine. For the determination of caffeine and ciprofloxacin in effluents using spectrometric techniques, methods of molecular absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible (UV-vis) regions were developed and validated. As a result, the adsorption tests were performed at pH 7 and at wavelengths of 273 nm for CFN and CIP. The results demonstrated that there is no matrix effect when comparing the slope of the analytical curves (with and without environmental matrix). Considering the figures of merit, the developed and validated methods proved to be efficient for the quantification of the evaluated pharmaceuticals. In the CFN adsorption test using material VI, equilibrium was reached after 96 hours of contact between the adsorbent and adsorbate, with removal rates of 84.00%, 81.09%, and 73.19% for initial concentrations of 10 mg L⁻¹, 20 mg L⁻¹, and 30 mg L⁻¹ of caffeine, respectively. The pseudo-first-order model best described the experimental behavior. The values of Gibbs free energy change (ΔG°) were negative, indicating that the adsorption process is feasible and spontaneous. For the CIP adsorption test using wastes II and IV, the kinetics followed the pseudo-first-order rate equation. The maximum adsorption capacity for CIP, based on the Sips model, was 41.85 mg g⁻¹ at a temperature of 45°C. Finally, the best adsorbent materials were impregnated with sawdust residue (BCS₅₀₀) to improve the surface area of the steel wastes (IIC₅₀₀, IVC₅₀₀, and VIC₅₀₀). The best BET surface area value was obtained for BCS500 ($S_{\text{BET}} = 187 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Therefore, the use of steel wastes as adsorbents stands out as a promising strategy in the search for innovative solutions to address the issue of emerging compounds in aquatic environments.

Keywords: emerging contaminants; pharmaceuticals; wastewater; steel industry wastes; adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fluxograma da estrutura da Tese	28
Figura 2 - Estação convencional de tratamento de efluente	30
Figura 3 - Possíveis vias de transporte de cafeína	36
Figura 4 - Estrutura química ciprofloxacino	38
Figura 5 - Estrutura química da amoxicilina	40
Figura 6 - Estrutura química do diclofenaco	43
Figura 7 - Estrutura cristalina da magnetita.....	51
Figura 8 - Estrutura cristalina da hematita.....	52
Figura 9 - Representação esquemática do processo de produção do aço	56
Figura 10 - Formas possíveis de isotermas de adsorção.....	65
Figura 11 - Classificação das Isotermas	66
Figura 12 - Visão área da industria siderúrgica.....	83
Figura 13 - Pré-tratamento dos resíduos siderúrgicos I, II, III, IV, V e VI.....	84
Figura 14 - Teste de afinidade utilizando os resíduos I, II, III, IV, V e VI.....	84
Figura 15 - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier na região de 400 a 4000 cm^{-1} para amostras de resíduos siderúrgicos.....	88
Figura 16 - Morfologia estrutural dos respectivos resíduos de aço realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura: (a) I; (b) II; (c) III; (d) IV; (e) V; (f) VI.....	89
Figura 17 - Espetros de EDS dos resíduos siderúrgicos.....	95
Figura 18 - Espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-1650.....	103
Figura 19 - Estação de Tratamento de Esgoto do Conjunto Sumaré.....	104
Figura 20 - Preparo do biocarvão de serragem BCS ₅₀₀	167
Figura 21 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) analisada na região de 400 a 4000 cm^{-1} , II, IIC ₅₀₀ , IVC ₅₀₀ , VI, VIC ₅₀₀ , SN, BCS ₅₀₀	173
Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura dos compostos SN (a), BCS ₅₀₀ (b), II (c), IIC ₅₀₀ (d), IV (e), IVC ₅₀₀ (f), VI (g), VIC ₅₀₀ (h)	175

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Diagramas para determinação do ponto de carga zero dos resíduos de aço: (a) I; (b) II; (c) III; (d) IV; (e) V; (f) VI	90
Gráfico 2 - Difração de raios X de resíduos siderúrgicos: (a) I; (b) II; (c) III; (d) IV; (e) V; (f) VI.....	91
Gráfico 3 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ e distribuição de tamanho de poros das amostras I(a), II(b), III(c), IV(d), V(e) e VI(f) a 77 K.....	93
Gráfico 4 - Teste de afinidade para os resíduos I, II, III, IV, V e VI na adsorção de (a) amoxicilina, (b) cafeína, (c) ciprofloxacino e (d) diclofenaco	96
Gráfico 5 - Varredura de 190 a 880 nm dos fármacos CFN e CIP em diferentes faixas de pH (3, 6, 9 e 12).....	110
Gráfico 6 - Curvas analíticas obtidas para os compostos por padronização externa sem superposição de matriz e por padronização externa com superposição de matriz	112
Gráfico 7 - Curva de correlação entre absorção máxima em função da concentração de CFN (a) e CIP (b) na faixa de 0,2 mg L ⁻¹ a 10 mg L ⁻¹ (n=3), e Conjunto de espectros de absorção no UV-VIS para CFN (c) e CIP (d) por padronização externa com superposição de matriz em diferentes concentrações (0,2 mg L ⁻¹ - 10 mg L ⁻¹)	115
Gráfico 8 - Resultados da adsorção de cafeína a 298 K (sem ajuste de pH) utilizando os resíduos siderúrgicos testados neste estudo: (a) porcentagem de remoção; (b) capacidade de adsorção de equilíbrio.....	131
Gráfico 9 - Dosagem do adsorvente VI variando de 2 g L ⁻¹ a 8 g L ⁻¹ na temperatura de 298 K e concentrações iniciais de cafeína de: (a) 10 mg L ⁻¹ (b) 20 mg L ⁻¹ e (c) 30 mg L ⁻¹	133
Gráfico 10 - Curvas cinéticas obtidas para adsorção de cafeína (10 mg L ⁻¹ , 20 mg L ⁻¹ e 30 mg L ⁻¹) no VI e ajustes para pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO) e equação de Elovich a 298 K	134
Gráfico 11 - Aplicação do modelo de difusão intrapartícula para adsorção de CFN no VI...	137
Gráfico 12 - Isotermas obtidas para adsorção de CFN em VI a 298 K (a), 308 K (b) e 318 K (c) e ajustes para isoterma Sips, nas seguintes condições: dosagem de adsorvente de 4 g L ⁻¹ , volume de 25 ml de CFN, pH 12,75, agitação de 200 rpm, tempo de equilíbrio 5,760 min ⁻¹	138
Gráfico 13 - Especificação química do ciprofloxacino em diferentes pH.....	148
Gráfico 14 - Efeito da variação do pH (3-11) na adsorção de ciprofloxacino utilizando os resíduos II e IV	149

Gráfico 15 - Efeito da dosagem do adsorvente para os resíduos II (a) e IV (b).....	150
Gráfico 16 - Curvas cinéticas obtidas para adsorção de ciprofloxacino em IV e ajustes para pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO) e equação Elovich a 298 K..	152
Gráfico 17 - Cinética de difusão intrapartícula para adsorção de cafeína.....	153
Gráfico 18 - Ajuste do modelos não linear de Sips a 25°C, 35°C e 45°C para CIP.....	155
Gráfico 19 - Parâmetros de Sips em função da temperatura termodinâmica na adsorção de CIP	157
Gráfico 20 - Estudo de regeneração do IV na adsorção de CIP utilizando NaOH 0,1 mol L ⁻¹	158
Gráfico 21 - Diagramas para determinação do ponto de carga zero no biocarvão a 500°C...	172
Gráfico 22 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a 77K, para os adsorventes II (a), IIC (b), IV (c), IVC (d), VI (e), VIC (f), SN (g) e BCS ₅₀₀ (h).....	176
Gráfico 23 - Efeito da variação de pH na adsorção de CFN e CIP utilizando o biocarvão BCS	178
Gráfico 24 - Efeito da adsorção de dosagem CFN e CIP	180
Gráfico 25 - Curvas cinéticas obtidas para adsorção de CFN e CIP (20 mg L ⁻¹) em BCS (2 g L ⁻¹), em pH7 e ajustes para os modelos não lineares de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem e equação Elovich a 298 K.....	182
Gráfico 26 - Isotermas obtidas para adsorção de CFN e CIP em BCS a 298 K (a), 308 K (b) e 318 K (c) e ajustes para isoterma Langmuir, Sips e Temkin, nas seguintes condições: dosagem de adsorvente de 2 g L ⁻¹ , 25 ml Volume de CFN e CIP, pH 7,0, agitação de 200 rpm, tempo de equilíbrio 60 min ⁻¹	184
Gráfico 27- Parâmetros de Langmuir em função da temperatura termodinâmica na adsorção de CFN e CIP no adsorvente BCS ₅₀₀	187
Gráfico 28 – Estudo de regeneração do BCS ₅₀₀ na adsorção de CFN e CIP utilizando NaOH 0,1 mol L ⁻¹	188

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fator de separação e tipo de isoterma	68
Tabela 2 - Informações sobre os fármacos utilizados no estudo preliminar de adsorção	81
Tabela 3 - Resíduos siderúrgicos a serem investigados e etapas dos quais são gerados dentro do processo siderúrgico	82
Tabela 4 - Reagentes utilizados para determinar o ponto de carga zero	82
Tabela 5 - Composição elementar dos resíduos siderúrgicos avaliados por análise de fluorescência de raios X	87
Tabela 6 - Propriedades texturais (S_{BET} , V_T , V_{ESP} , T_M) dos resíduos I, II, III, IV, V e VI.....	94
Tabela 7 - Capacidade de adsorção dos fármacos amoxicilina, cafeína, ciprofloxacino e diclofenado utilizando os resíduos I, II, III, IV, V e VI	97
Tabela 8 - Estruturas químicas, identificação e informações relevantes dos fármacos utilizados como compostos-alvo no desenvolvimento deste projeto	102
Tabela 9 - Dados estatísticos do teste F (Fisher-Snedecor) e teste t (Student) para amostras matrizadas e não matrizadas para os compostos cafeína e ciprofloxacino.....	113
Tabela 10 - Valores das absorvâncias das 3 curvas analíticas de CFN e CIP e suas médias nos diferentes níveis.....	114
Tabela 11 - Resultados obtidos para o teste de Grubbs.....	116
Tabela 12 - Avaliação da homocedasticidade pelo teste de Cochran.....	117
Tabela 13 - Curvas de calibração dos analitos, faixa linear, coeficientes de determinação e coeficientes de correlação.....	118
Tabela 14 - ANOVA para o método espectrofotométrico (CFN e CIP).....	118
Tabela 15 - Limite de detecção e limite de quantificação de CFN e CIP estimados pela curva analítica.....	119
Tabela 16 - Valores de concentração e respectivas estatísticas obtidas nos testes de exatidão	120
Tabela 17 - Dados de repetibilidade e precisão intermediárias para os fármacos CIP e CFN.....	120
Tabela 18 - Dados do estudos de adsorção para os fármacos CIP e CFN utilizando a matriz ambiental e sem a matriz ambiental	121
Tabela 19 - Principais propriedades da cafeína	127
Tabela 20 - Valores finais de pH das soluções branco e adsorvente nos experimentos de viabilidade	130

Tabela 21 - Parâmetros obtidos por ajustes dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e equação de Elovich	134
Tabela 22 - Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula para adsorção	136
Tabela 23 - Parâmetros do modelo isotérmico ajustados aos dados experimentais nas temperaturas de 298 K a 318 K	139
Tabela 24 - Parâmetros termodinâmicos nas temperaturas de 298 K, 308 K e 318 K	139
Tabela 25 - Comparação das capacidades máximas de adsorção de cafeína em diferentes adsorventes	140
Tabela 26 - Informações sobre o produtos químicos utilizados no estudo.....	145
Tabela 27 - Parâmetros obtidos por ajustes dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e equação Elovich	152
Tabela 28 - Ajustes dos modelos não lineares de Langmuir, Sips e Toth nas temperaturas de 25°C a 45°C.....	155
Tabela 29 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção de CIP utilizando o resíduo IV.	156
Tabela 30 - Estruturas químicas, identificação e informações relevantes dos fármacos utilizados como compostos-alvo no desenvolvimento deste projeto	166
Tabela 31 - Área superficial BET.....	177
Tabela 32 - Efeito do pH na adsorção de CFN e CIP.....	178
Tabela 33 - Parâmetros obtidos por ajustes dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e equação de Elovich	181
Tabela 34 - Parâmetros do modelo isotérmico ajustados aos dados experimentais em temperaturas de 298 K a 318 K	185
Tabela 35 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção dos ensaios isotérmicos de CFN e CIP	186
Tabela 36 - Capacidade de adsorção e percentual de remoção para os resíduos siderúrgicos (II, IV e VI), dos resíduos siderúrgicos impregnados com o pó de serragem. (IIC_{500} , IVC_{500} e VIC_{500}) e o do biocarvão de serragem (BCS_{500}) na adsorção dos compostos	189

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AMX	Amoxicilina
BCS ₅₀₀	Biocarvão de resíduo de pó de serragem
BET	Área superficial Brunauer, Emmett e Teller
CCL	Lista de Candidatos a Contaminantes
CEs	Contaminantes emergentes
CFN	Cafeína
CIP	Ciprofloxacino
COD	Crystallography open database
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DCF	Diclofenaco
DD	Doses diárias
DRX	Difração de Raio-X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
ETES	Estações de tratamento de águas residuais urbanas
FDA	Federal drug administration
Fe	Ferro
Fe ₃ O ₄	Magnetita
FeO	Oxido de Ferro
FRX	Fluorescência de Raio-X
FSA	Food standards agency
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
GRAS	Geralmente Reconhecida como Segura
HPs	Produtos de Hidrolise
I	Pó de despoejamento do precipitador eletrostático do conversor de oxigênio
ICSD	Inorganic crystal structure database
II	Carepa placa
IIC ₅₀₀	Carepa placa impregnada com serragem
III	Pó do conversor linz e donawitz
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IV	Pó do coletor alto-forno
IVC ₅₀₀	Pó do coletor alto-forno impregnada com serragem
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMQO	Método dos mínimos quadrados ordinários
MMQP	Método dos mínimos quadrados ponderados
OH	Hidroxila
PFO	Pseudo-primeira ordem
pH	Potencial Hidrogeniônico
PhAC	Pharmaceutically active compound
pH _{pcz}	Ponto de carga zero
pH _{pzc}	pH ponto de carga zero
pK _a	Constante de dissociação
PSO	Pseudo-segunda ordem
RS	Resíduo siderúrgico
RSS	Soma dos quadrados resíduos
SDWA	Safe drinking water act
TM	Tamanho médio dos mesoporos
UE	União Europeia
UNEP	United Nations Environment Programme
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV/Vis	Região do Ultravioleta e Visível
V	Pó do despoeiramento da casa de corrida do alto-forno
VESP	Volume específico dos microporos
VI	Pó do sistema de despoeiramento do reator Kanbara
VIC ₅₀₀	Pó do sistema de despoeiramento do reator Kanbara impregnada com serragem
VT	Volume total dos poros

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG°	Varição da energia livre de gibbs
ΔH°	Varição de entalpia
ΔS°	Varição de entropia
b	Coefficiente angular da curva analítica
Ce	Concentração de equilíbrio
Ci	Concentração inicial
CV	Coefficiente de variação
DP	Desvio padrão
DR	Isoterma de Dubinin-Radushkevich
gl	Graus de liberdade
H0	Hipótese nula
H1	Hipótese alternativa
k	Constante termodinâmica
K	Temperatura em kelvin
k1	Constante da taxa de pseudo-primeira ordem
k2	Constante da taxa de pseudo-segunda ordem
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
K_S	Constante de Sips
K_T	Constante de Temkin
m	Massa do material adsorvente
P/P0	Pressão relativa do gás adsorvido
q_e	Capacidade de adsorção
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção
R	Constante dos gases
r	Coefficiente de correlação
r^2	Coefficientes de determinação
R_L	Fator de separação
s	Desvio padrão
T	Temperatura absoluta
V	Volume utilizado de amostra

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	21
1.1	Objetivos	24
1.1.1	<i>Objetivo Geral</i>	24
1.1.2	<i>Objetivos Específicos</i>	24
1.2	Estrutura da Tese	26
2	REFERENCIAL TEÓRICO	29
2.1	Contaminantes emergentes	29
2.2	Presença de fármacos e seus riscos para o meio ambiente	30
2.2.1	<i>Cafeína</i>	33
2.2.2	<i>Ciprofloxacino</i>	37
2.2.3	<i>Amoxicilina</i>	40
2.2.4	<i>Diclofenaco</i>	42
2.3	Legislação	44
2.4	Técnicas de remoção de fármacos por tratamento avançado	48
2.5	Remoção de fármacos utilizando nanomateriais a base de magnetita e hematita como adsorventes	50
2.6	Resíduos siderúrgicos como fonte de magnetita e hematita	54
2.7	Adsorção princípios e aplicações	58
2.7.1	<i>Fatores que influenciam o processo de adsorção</i>	61
2.7.1.1	<i>Área superficial</i>	61
2.7.1.2	<i>Temperatura</i>	61
2.7.1.3	<i>pH</i>	62
2.7.1.4	<i>Propriedades físico-químicas do adsorvente</i>	62
2.7.1.5	<i>Propriedades físico-químicas adsorvato</i>	63
2.7.2	<i>Equilíbrio da adsorção</i>	63
2.7.2.1	<i>Isoterma de Langmuir</i>	67
2.7.2.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	68
2.7.2.3	<i>Isoterma de Sips</i>	69
2.7.2.4	<i>Isoterma de Temkim</i>	70
2.7.2.5	<i>Isoterma de Dubinin-Radushkevich</i>	71
2.7.2.6	<i>Isoterma de Toth</i>	72

2.7.3	<i>Cinética da adsorção</i>	72
2.7.3.1	<i>Pseudo-primeira ordem</i>	73
2.7.3.2	<i>Pseudo-segunda ordem</i>	74
2.7.3.3	<i>Elovich</i>	75
2.7.3.4	<i>Difusão Intrapartícula</i>	75
2.7.4	<i>Termodinâmica da adsorção</i>	76
3	SELETIVIDADE DE ADSORÇÃO DOS FÁRMACOS AMOXICILINA, CAFEINA, CIPROFLOXACINO E DICLOFENACO UTILIZANDO RESÍDUOS SIDERÚRGICOS	78
3.1	Introdução	79
3.2	Materiais e Métodos	81
3.2.2	<i>Reagentes e materiais adsorventes</i>	81
3.2.3	<i>Tratamento e caracterização dos Resíduos Siderúrgicos</i>	83
3.2.3.1	<i>Pré-tratamento dos Resíduos Siderúrgicos</i>	83
3.2.3.2	<i>Caracterização dos resíduos siderúrgicos</i>	84
3.2.4	<i>Seleção dos resíduos siderúrgicos e adsorvatos</i>	86
3.3	Resultados e discussões	86
3.3.1	<i>Caracterização de resíduos siderúrgicos</i>	86
3.3.2	<i>Teste de afinidade</i>	95
3.4	Conclusão	97
4	VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO CAFEÍNA E CIPROFLOXACINO EM EFLUENTES PARA USO EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO	99
4.1	Introdução	100
4.2	Metodologia	102
4.2.1	<i>Reagentes</i>	102
4.2.2	<i>Análise espectrofotometria UV-Vis</i>	103
4.2.3	<i>Matriz ambiental</i>	103
4.2.4	<i>Desenvolvimento e otimização do método analítico</i>	104
4.2.4.1	<i>Preparo da amostra ambiental</i>	104
4.2.4.2	<i>Escolha do pH e determinação do comprimento de onda de máxima absorbância</i>	104
4.2.5	<i>Validação do método analítico</i>	105
4.2.5.1	<i>Efeito matriz</i>	105

4.2.5.2	<i>Linearidade</i>	106
4.2.5.3	<i>Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)</i>	107
4.2.5.4	<i>Exatidão</i>	107
4.2.5.5	<i>Precisão</i>	108
4.2.6	<i>Testes de adsorção</i>	108
4.3	Resultados e discussões	109
4.3.1	<i>Desenvolvimento do método analítico</i>	109
4.3.1.1	<i>Determinação do comprimento de onda máximo de absorção para os compostos em diferentes pHs</i>	109
4.3.2	<i>Validação do método analítico</i>	112
4.3.2.1	<i>Efeito Matriz</i>	112
4.3.2.2	<i>Linearidade</i>	114
4.3.2.3	<i>Teste de Grubbs</i>	116
4.3.2.4	<i>Avaliação da homocedasticidade</i>	116
4.3.2.5	<i>Ajuste do modelo linear</i>	117
4.3.2.6	<i>Limite de Detecção e Limite de Quantificação</i>	119
4.3.2.7	<i>Exatidão</i>	119
4.3.2.8	<i>Precisão</i>	120
4.3.3	<i>Estudos de adsorção</i>	121
4.4	Conclusão	122
5	ADSORÇÃO DE CAFEÍNA EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO RESÍDUOS SIDERÚRGICOS COMO MATERIAL ADSORVENTE	123
5.1	Introdução	124
5.2	Materiais e métodos	126
5.2.1	<i>Reagentes e materiais adsorventes</i>	126
5.2.2	<i>Estudos de adsorção em batelada</i>	127
5.3	Resultados e discussões	130
5.3.1	<i>Adsorção de cafeína em resíduos de siderúrgicos</i>	130
5.3.2	<i>Efeito da dosagem de VI na adsorção de cafeína</i>	132
5.3.3	<i>Efeito do tempo de contato e modelagem cinética</i>	133
5.3.4	<i>Efeito da temperatura, modelagem de isotermas e parâmetros termodinâmicos</i>	137
5.4	Conclusões	141

6.	ADSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINO UTILIZANDO RESÍDUOS SIDERÚRGICOS COMO ADSORVENTE	142
6.1	Introdução.....	143
6.2	Materiais e Métodos	145
6.2.1	<i>Reagentes</i>	145
6.2.2	<i>Preparação dos adsorventes</i>	145
6.2.3	<i>Estudo de Adsorção</i>	146
6.3	Resultados	147
6.3.1	<i>Efeito do pH.....</i>	147
6.3.2	<i>Efeito da dosagem do adsorvente.....</i>	149
6.3.3	<i>Cinética de Adsorção</i>	150
6.3.4	<i>Equilíbrio de adsorção</i>	154
6.3.5	<i>Termodinâmica de adsorção</i>	156
6.3.6	<i>Ciclos de regeneração</i>	158
6.4	Conclusão	159
7.	ADSORÇÃO DOS FÁRMACOS CAFEÍNA E CIPROFLOXACINO EM SOLUÇÃO AQUOSA, UTILIZANDO COMO ADSORVENTE UM BIOCARVÃO DE PÓ DE SERRAGEM SUPORTADO COM RESÍDUOS SIDERÚRGICOS .	160
7.1	Introdução.....	161
7.2	Materiais e Métodos	166
7.2.1	<i>Reagentes</i>	166
7.2.2	<i>Preparação do biocarvão de serragem (BC500) e biocarvões de ferro (IIC500, IVC500, VIC500).....</i>	167
7.2.3	Caracterização de resíduos siderúrgicos.....	168
7.2.4	<i>Experimentos adsortivos</i>	168
7.2.4.1	<i>Efeito do pH</i>	169
7.2.4.2	<i>Dosagem do adsorvente</i>	169
7.2.4.3	<i>Tempo de contato</i>	170
7.2.4.4	<i>Isotermas de adsorção</i>	170
7.2.4.5	<i>Termodinâmica de adsorção.....</i>	170
7.2.4.6	<i>Regeneração.....</i>	171
7.2.4.7	<i>Eficiência de adsorção de CFN e CIP utilizando o biocarvão suportado com o resíduo siderurgico.....</i>	171
7.3	Resultados	171

7.3.1	<i>Caracterização</i>	172
7.3.2	<i>Estudo de Adsorção</i>	178
7.3.2.1	<i>Efeito do pH</i>	178
7.3.2.2	<i>Efeito da dosagem do adsorvente</i>	180
7.3.2.3	<i>Cinética de Adsorção</i>	180
7.3.2.4	<i>Equilíbrio de adsorção</i>	183
7.3.2.5	<i>Termodinâmica de adsorção</i>	186
7.3.2.6	<i>Regeneração</i>	187
7.3.2.7	<i>Eficiência do uso do biocarvão suportado com resíduos siderúrgico na adsorção de CIP e CFN</i>	188
7.4	Conclusão	190
8	CONCLUSÕES GERAIS	192
9	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	194
	REFERÊNCIAS	196

1 INTRODUÇÃO GERAL

Os contaminantes emergentes são compostos químicos que, tradicionalmente, não eram monitorados ou regulamentados, mas que têm sido fonte de grande preocupação devido às suas consequências nocivas à saúde e ao meio ambiente (Daughton, 2004). Esses compostos incluem uma ampla gama de substâncias, como produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais, produtos de limpeza doméstica, produtos químicos industriais e outros contaminantes que têm sido detectados em águas superficiais, águas subterrâneas, solos e até mesmo em organismos aquáticos, resultantes de poluição pontual e difusa presente no ambiente aquático (Elessawy *et al.*, 2020; Geissen *et al.*, 2015).

Dentre os contaminantes emergentes, a contaminação relacionada aos fármacos tem atraído atenção por seus efeitos altamente adversos nos organismos vivos (Danalioğlu *et al.*, 2017). De acordo com o tipo de substância medicinal e as diferentes categorias de águas, as concentrações encontradas variam dentro de um intervalo que vai de um nanograma por litro em águas superficiais de água doce ou salina, águas subterrâneas e águas destinadas ao consumo humano, até várias centenas de microgramas por litro em efluentes e águas residuais, com variações espaço-temporais, dependendo das atividades humanas (Bizi; El Bachra, 2020).

Muitos fármacos e produtos químicos que constituem os contaminantes emergentes são projetados para serem estáveis e persistentes, o que pode dificultar a biodegradação desses contaminantes por processos de tratamento biológico. Desse modo, os processos convencionais de tratamento de água são relativamente ineficazes na eliminação dos fármacos, e as estações de tratamento de águas residuais atuais não são projetadas para essa finalidade (Khan *et al.*, 2020).

Assim, a remoção de produtos farmacêuticos das águas residuais é uma questão de grande interesse ambiental, destacando-se a importância do desenvolvimento de alternativas aos tratamentos convencionais para melhorar a qualidade dos efluentes. Tais tratamentos podem permitir a gestão adequada dos recursos hídricos e alinhar-se a conceitos essenciais como sustentabilidade, ética ambiental e proteção da saúde pública (Labuto *et al.*, 2022). Muitos métodos, como tecnologia de membranas, processos avançados de oxidação e também métodos biológicos, têm sido utilizados para remover contaminantes emergentes, sendo a adsorção destacada entre todos. A adsorção é uma abordagem bem-sucedida para eliminar contaminantes emergentes globalmente, devido

aos seus custos de instalação relativamente baixos, alta eficácia e operação claramente definida (Rathi; Kumar; Show, 2021).

Portanto, para contaminantes farmacêuticos com características como estabilidade, não biodegradabilidade, alta toxicidade e potencial acumulativo, a adsorção surge como uma estratégia eficaz para a remoção dessas substâncias de efluentes (Yu *et al.*, 2016). Uma vantagem desse método deve-se à capacidade da adsorção de alcançar um alto grau de purificação, especialmente em águas residuais com baixas concentrações de contaminantes. Isso é particularmente valioso quando se lida com águas que contêm contaminantes em níveis mais baixos. Essa abordagem torna-se especialmente importante para garantir a qualidade da água e a proteção do meio ambiente contra os impactos prejudiciais desses contaminantes farmacêuticos (*et al.*, 2020; Anastopoulos; Katsouromalli; Pashalidis, 2020).

Diante disso, o desenvolvimento de adsorventes eficientes, econômicos e ecológicos desempenha um papel vital na remoção de compostos emergentes das águas residuais (Fan *et al.*, 2020). Nesse contexto, os resíduos siderúrgicos ricos em óxido de ferro têm despertado o interesse da comunidade acadêmica. Os óxidos de ferro, como a magnetita e a hematita, são conhecidos por possuírem uma estrutura porosa que favorece a adsorção de substâncias. Esses materiais têm superfícies com muitos sítios ativos onde moléculas de outras substâncias podem se ligar, o que os torna eficientes na remoção de contaminantes a partir de soluções aquosas. Essa propriedade faz com que sejam amplamente estudados e utilizados em tecnologias de tratamento de água e efluentes, contribuindo para a purificação e proteção ambiental (Silva; Pined; Bergamasco, 2014; Moradi *et al.*, 2016; Saood Manzar *et al.*, 2022; Shahrashoub; Bakhtiari, 2021).

A adsorção utilizando resíduos siderúrgicos tem sido amplamente explorada como uma estratégia eficaz para a remoção de diversos compostos a partir de soluções aquosas. Este método não só se mostra eficiente na purificação da água, removendo contaminantes como metais pesados, corantes e outros contaminantes, mas também contribui significativamente para a minimização dos resíduos gerados pela indústria siderúrgica, transformando-os de passivos ambientais em recursos úteis (Manzar *et al.*, 2022; Gupta *et al.*, 2006; Jjagwe; Olupot; Carrara, 2023; Costa, 2017; Amorim, 2010; Dos Santos, 2013).

A eficácia dos resíduos siderúrgicos na adsorção depende de vários fatores, incluindo a composição do resíduo, o tipo e a concentração dos compostos a serem

removidos, e as condições operacionais, como pH e temperatura. Diversos estudos têm demonstrado que resíduos siderúrgicos modificados ou tratados podem ainda melhorar suas propriedades adsorventes, aumentando sua capacidade e seletividade para diferentes tipos de contaminantes (Jjagwe; Olupot; Carrara, 2023; Zubair *et al.*, 2022a; Liang *et al.*, 2019).

Portanto, a utilização de resíduos siderúrgicos para adsorção mostra-se promissora não apenas como uma solução tecnológica eficaz, mas também como uma prática sustentável que promove a reciclagem de materiais industriais e contribui para a preservação ambiental (Zubair *et al.*, 2022b; Manzar *et al.*, 2022; Dos Santos *et al.*, 2015). A reutilização desses resíduos reduz a necessidade de disposição final em aterros, uma prática comumente associada a problemas ambientais, como a contaminação do solo e das águas subterrâneas. Ao converter um resíduo industrial em um recurso valioso, a indústria siderúrgica não apenas reduz seu impacto ambiental, mas também contribui para a economia circular, fechando o ciclo de produção e consumo de maneira mais sustentável.

Dessa forma, este trabalho propõe o uso de resíduos ricos em óxidos de ferro, provenientes do processo siderúrgico, como material adsorvente alternativo para remover fármacos em águas residuárias por adsorção em batelada. Essa abordagem promissora tem potencial, eficácia, viabilidade econômica e simplicidade operacional, representando uma alternativa sustentável para o tratamento de águas contaminadas.

1.1 Objetivos

1.1.1 *Objetivo Geral*

Avaliar a eficiência da remoção dos fármacos amoxicilina, cafeína, ciprofloxacino e diclofenaco pelo processo de adsorção, utilizando diferentes resíduos siderúrgicos, na sua forma natural ou impregnado com matriz carbonácea como adsorvente alternativo.

1.1.2 *Objetivos Específicos.*

Dentre os objetivos específicos deste projeto, é relevante citar:

- a) Selecionar, por meio de testes preliminares de adsorção, entre seis resíduos siderúrgicos da produção de ferro-gusa, os materiais mais eficientes na adsorção dos contaminantes emergentes estudados, a partir de solução aquosa sintética desses contaminantes;
- b) Caracterizar os possíveis materiais adsorventes, naturais ou modificados, por meio de técnicas físicas e químicas de caracterização: Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}), Área Superficial BET, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS);
- c) Validar métodos analíticos para a determinação dos fármacos estudados em efluentes domésticos utilizando espectrofotometria UV/Vis, seguindo os parâmetros de desempenho: Efeito Matriz, Linearidade, Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ), Exatidão, Precisão (repetibilidade e precisão intermediária);
- d) Avaliar a adsorção dos fármacos em efluente doméstico real e em solução aquosa utilizando os resíduos como materiais adsorventes;
- e) Identificar as melhores condições experimentais para ensaios fundamentais de adsorção por meio da avaliação da influência das

variáveis: pH do meio, concentração de sólido em solução e tempo de contato;

- f) Realizar ensaios adsorptivos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos para os adsorventes selecionados, a fim de determinar parâmetros fundamentais da adsorção para cada fármaco, de forma independente, por meio de modelos conhecidos;
- g) Realizar estudos de ciclos de adsorção e dessorção para os adsorventes de melhor afinidade nas condições avaliadas;
- h) Sintetizar e avaliar como adsorvente um biocarvão de resíduos de pó de serragem suportado com resíduos siderúrgicos e verificar as características estruturais e de adsorção.

1.2 Estrutura da Tese

A presente tese está estruturada em sete capítulos que abordam de forma abrangente a utilização de resíduos siderúrgicos como adsorventes para a remoção de contaminantes emergentes, especialmente fármacos, a partir de soluções aquosas.

O Capítulo 1: INTRODUÇÃO GERAL, OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICO - Descreve objetivamente a problemática dos contaminantes emergentes, seus riscos para a saúde humana e o meio ambiente, bem como a necessidade da remoção desses compostos utilizando tecnologias de tratamento, como a adsorção. Propõe-se, assim, por meio de objetivos gerais e específicos, a investigação do uso de resíduos siderúrgicos ricos em óxidos de ferro como adsorventes alternativos para a remoção dos fármacos amoxicilina, cafeína, ciprofloxacino e diclofenaco em solução aquosa e água residuária.

O Capítulo 2: REFERENCIAL TEÓRICO - Estabelece uma base teórica sólida para a elaboração da tese, abordando de maneira detalhada a problemática e a necessidade de tecnologias sustentáveis e acessíveis para lidar com a degradação ambiental causada por compostos emergentes. Enfatiza-se a importância da adsorção como um método eficaz e seguro. Além disso, são descritos os processos siderúrgicos, seus diferentes tipos e os resíduos gerados durante a fabricação do ferro-gusa, bem como o potencial uso desses resíduos em aplicações ambientais. Propõe-se, portanto, o emprego de resíduos ricos em óxidos de ferro, que apresentam propriedades adsorventes devido à presença de hematita e magnetita, como adsorventes promissores na adsorção de compostos emergentes como fármacos.

O Capítulo 3: SELETIVIDADE DE ADSORÇÃO DOS FÁRMACOS AMOXICILINA, CAFEÍNA, CIPROFLOXACINO E DICLOFENACO UTILIZANDO RESÍDUOS SIDERÚRGICOS - Tem como objetivo a caracterização físico-química de seis resíduos siderúrgicos produzidos nas etapas de fabricação do ferro-gusa e a análise da afinidade desses materiais na adsorção dos fármacos amoxicilina, cafeína, ciprofloxacino e diclofenaco por meio de testes de adsorção em batelada. A partir dos dados obtidos, serão validados métodos analíticos para a determinação dos fármacos que obtiveram melhor afinidade, seguido da avaliação da adsorção desses materiais em matriz ambiental (efluente doméstico) dopada com os fármacos de interesse.

O Capítulo 4: VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE CAFEÍNA E CIPROFLOXACINO EM EFLUENTES PARA USO EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO - Tem por objetivo desenvolver e validar métodos para a quantificação por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta/visível dos fármacos cafeína e ciprofloxacino em efluentes domésticos, por meio da avaliação das figuras de mérito. Também é investigada a adsorção dos analitos de interesse na matriz ambiental, utilizando os materiais selecionados no Capítulo 3.

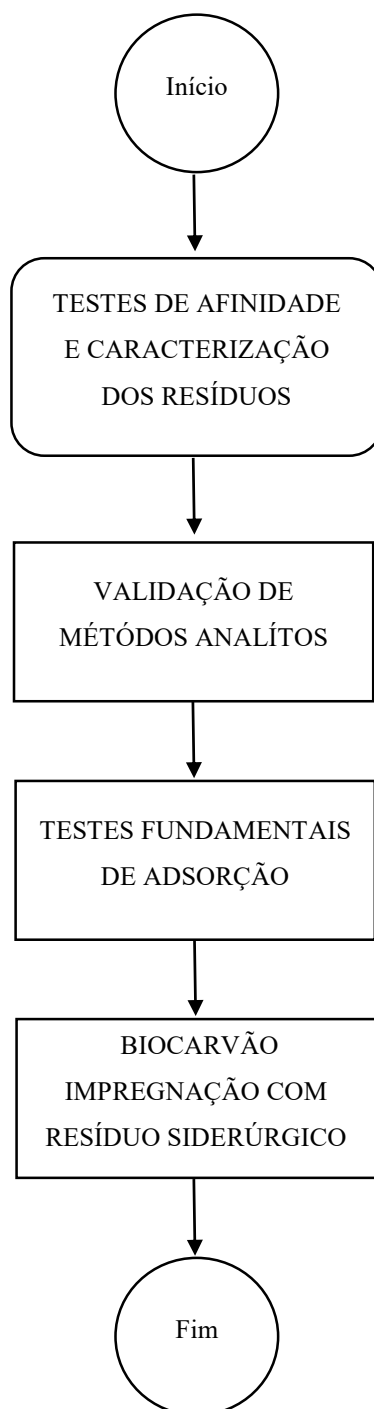
O Capítulo 5: ADSORÇÃO DE CAFEÍNA EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO RESÍDUOS SIDERÚRGICOS COMO MATERIAL ADSORVENTE - Apresenta uma avaliação da adsorção do fármaco cafeína em solução aquosa por meio de testes em batelada. São investigados dados fundamentais de adsorção, como pH, massa do adsorvente, tempos de contato, cinética de adsorção, isothermas de adsorção e termodinâmica, utilizando resíduos siderúrgicos. Este estudo foi aceito e publicado na revista *Environmental Science and Pollution Research*.

O Capítulo 6: ADSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINO UTILIZANDO RESÍDUOS SIDERÚRGICOS COMO ADSORVENTE - Estuda o uso de resíduos siderúrgicos como adsorvente na adsorção do antibiótico ciprofloxacino. No estudo, são investigados dados fundamentais de adsorção, como pH, massa do adsorvente, tempos de contato, cinética de adsorção, isothermas de adsorção, termodinâmica e regeneração, por meio de testes em batelada. Parte deste estudo foi publicada no 14º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – Brasília, 2022.

O Capítulo 7: ADSORÇÃO DOS FÁRMACOS CAFEÍNA E CIPROFLOXACINO EM SOLUÇÃO AQUOSA, UTILIZANDO COMO ADSORVENTE UM BIOCARVÃO DE PÓ DE SERRAGEM IN NATURA E SUPOSTADO COM RESÍDUOS SIDERÚRGICOS - Considerando que nos capítulos anteriores foi verificado que os resíduos siderúrgicos apresentaram baixa área superficial e um tempo de equilíbrio maior, propõe-se neste capítulo a avaliação da síntese de um biocarvão a partir do pó de serragem preparado por calcinação, bem como a impregnação desse material em resíduos siderúrgicos, com o objetivo de aumentar a área superficial e melhorar as propriedades adsorventes desses materiais. Dessa forma, foram realizadas as sínteses dos materiais, a caracterização físico-química e os testes de adsorção para os compostos cafeína e ciprofloxacino em solução aquosa. Uma parte deste artigo foi publicada no 14º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – Brasília, 2022.

A estrutura proposta, apresentada na Figura 1, pretende proporcionar uma visão abrangente das investigações realizadas, demonstrando o potencial dos resíduos siderúrgicos como alternativa sustentável e eficaz para o tratamento de águas contaminadas por fármacos.

Figura 1- Fluxograma da estrutura da Tese



Fonte: Elaborado pelo autor.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Contaminantes emergentes

O rápido crescimento das atividades antropogênicas, que envolve um amplo uso de produtos farmacêuticos, levou ao surgimento de novos compostos químicos tóxicos e perigosos, chamados contaminantes emergentes (CEs) (Anastopoulos *et al.*, 2020). Os CEs são compostos que atualmente estão onipresentes no meio ambiente e podem ser encontrados em corpos d'água continentais e oceânicos de todo o mundo (Álvarez-Ruiz; Picó, 2020).

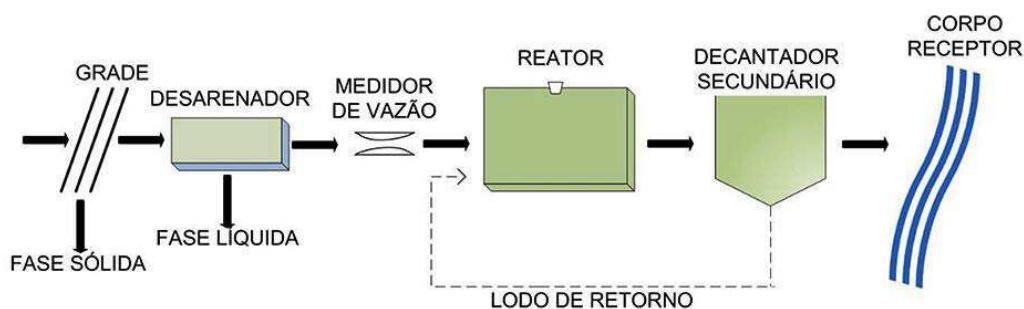
Quanto à definição de CEs, Sauvé e Desrosiers (2013, p.1) descreveram três cenários em que a palavra “emergente” pode ser usada: i) compostos novos ou previamente desconhecidos relatados recentemente; ii) compostos conhecidos para os quais as questões de contaminação ambiental não foram totalmente compreendidas; e iii) “questões emergentes” sobre contaminantes, onde novas informações estão desafiando nossa compreensão dos seus riscos ambientais e para a saúde humana. Desse modo, contaminantes emergentes são produtos químicos que normalmente não são monitorados, mas têm potencial para entrar no ambiente, afetando o equilíbrio ecológico e, por sua vez, a saúde humana (Elessawy *et al.*, 2020; Geissen *et al.*, 2015).

Na sua maioria, os CEs são formados por compostos essencialmente orgânicos ou químicos artificiais, como produtos de cuidados pessoais, surfactantes, plastificantes, pesticidas, aditivos industriais e compostos farmacologicamente ativos como hormônios, esteroides, reguladores lipídicos e antibióticos (Gavrilescu *et al.*, 2015). Há também os chamados contaminantes orgânicos persistentes, que se referem aos CEs que são altamente persistentes. Esse grupo inclui contaminantes como retardantes de chama, substâncias perfluoroalquil e alquilfenóis, entre outros. Os microplásticos também são considerados CEs, e sua presença foi detectada em diversos compartimentos ambientais (Montagner *et al.*, 2021). Além disso, os CEs incluem compostos gerados pela introdução e aplicação de novos processos tecnológicos, bem como aqueles que estavam anteriormente presentes no ambiente, mas não puderam ser determinados devido à falta de métodos e equipamentos analíticos sensíveis para sua quantificação (Anastopoulos *et al.*, 2020).

As estações de tratamento de águas residuais urbanas (ETEs) são uma das principais fontes pontuais de CEs para o meio ambiente, pois geralmente não são

projetadas para removê-los efetivamente. Além disso, muitos desses CE são persistentes e podem passar pelos processos de tratamento sem serem degradados ou removidos, resultando na sua liberação no meio ambiente através dos efluentes tratados. Essas ETEs tradicionais (Figura 2) foram originalmente projetadas para tratar contaminantes convencionais, como matéria orgânica, nutrientes e sólidos suspensos, utilizando processos físicos, químicos e biológicos (Lofrano *et al.*, 2021).

Figura 2 - Estação convencional de tratamento de efluente



Fonte: Adaptado de Marcos Von Sperling (1996).

Embora os CEs nesses efluentes sejam encontrados em concentrações muito baixas (ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$), deve-se destacar que esses compostos são projetados para serem bioativos em baixas concentrações e por afetar os organismos vivos (Ferrer-Polonio *et al.*, 2020; Anastopoulos *et al.*, 2020). Além do mais, os CEs podem ser bioacumulados e biomagnificados, induzindo efeitos adversos à biota e apresentando um risco para os seres humanos quando a biota contaminada é consumida (Álvarez-Ruiz; Picó, 2020).

Também é preocupante o fato de que esses contaminantes geralmente ocorrem na água como misturas complexas em vez de individualmente, tornando sua identificação e avaliação muito difícil. Parte dos desafios associados às misturas complexas é a sinergia indesejável que também pode surgir entre os contaminantes (Petrie; Barden; Kasprzyk-Hordern, 2015). Isso resulta na deterioração da qualidade da água, especialmente nas águas superficiais, o que pode causar sérios problemas de saúde quando consumido (Riva *et al.*, 2018). Nesse caso, sua detecção e remoção se tornam difíceis, mas importantes, porque colocam em risco a reutilização das águas residuais tratadas, bem como a sustentabilidade do gerenciamento do ciclo da água (Gavrilescu *et al.*, 2015).

2.2 Presença de fármacos e seus riscos para o meio ambiente

Os primeiros compostos terapêuticos sintéticos apareceram nas primeiras décadas do século XX devido aos avanços da ciência médica. A partir desse momento, há um rápido desenvolvimento dessas substâncias, devido à crescente demanda, tanto para melhorar a saúde humana quanto para prevenir ou tratar doenças em animais (Pan; Chu, 2017), resultando em milhares de diferentes compostos ativos (Ferrer-Polonio *et al.*, 2020). Tais como os antibióticos, anti-inflamatórios, analgésicos, redutores de colesterol, anticonvulsivantes e hormônios estrogênicos usados nas pílulas anticoncepcionais e em terapias de reposição hormonal. Essa vasta variedade de classes químicas demonstra a quão elevada é a possibilidade desses microcontaminantes alcançarem, de maneira inapropriada, o meio ambiente (Jurado; Walther; Díaz-Cruz, 2019; Ferrer-Polonio *et al.*, 2020; Sotelo *et al.*, 2014; Anastopoulos *et al.*, 2020; Peng *et al.*, 2012).

Portanto, a liberação dessas moléculas no meio ambiente é quase inevitável (Anastopoulos *et al.*, 2020). Sendo atualmente uma grande preocupação em todo o mundo, visto que, a contaminação ambiental por micropoluentes farmacêuticos é um fato bem estabelecido, e representa um verdadeiro desafio científico em termos de ecotoxicidade, saúde pública, poluição do solo e estratégias de gerenciamento de água potável e efluentes (Bizi; El Bachra, 2020).

A presença de produtos farmacêuticos no ambiente pode ocorrer devido à sua fabricação, formulação, distribuição, uso ou descarte (Bizi; El Bachra, 2020). As principais fontes dessa poluição incluem águas residuais de empresas farmacêuticas e hospitais, centros de pesquisa onde novas drogas são criadas e estudadas, e atividades agrícolas, que são grandes consumidoras de medicamentos para pecuária e avicultura (Tran *et al.*, 2017). Estes últimos são um dos segmentos que mais consomem antibióticos.

Uma pesquisa realizada por Van Boeckel *et al.*, (2015) estimou que a quantidade global de antibióticos usados na pecuária em 2010 foi de cerca de 63.151 toneladas. Nos Estados Unidos, foi relatado que aproximadamente 80% dos antibióticos vendidos são destinados ao uso em animais de criação, totalizando cerca de 10.900 toneladas em 2018 (FDA, 2018). Um relatório conjunto de três agências (ECDC, EFSA, EMA) em 2017 analisou o consumo de antibióticos e a resistência antimicrobiana em humanos e animais destinados à produção de alimentos em 29 países da UE/EEE. O estudo indicou que o consumo global de antibióticos era um terço maior em animais do que em humanos. No entanto, em 2017-2018, o consumo médio de antimicrobianos foi mais alto em humanos do que em animais produtores de alimentos (Schmerold; Van Geijlswijk; Gehring, 2023).

Outra fonte de contaminação pode ocorrer através do descarte sem tratamento prévio de resíduos provenientes de indústrias farmacêuticas em aterros sanitários, conseqüentemente contaminando água subterrâneas e mananciais (Bila; Dezotti, 2003). Diante disso, os produtos farmacêuticos são provavelmente os CEs mais estudados devido a relevância ambiental, e sobretudo seus efeitos. Podendo desse modo ser encontrados em diferentes níveis de concentração em matrizes como sedimentos, água e biota aquática (Álvarez-Ruiz; Picó, 2020; Gavrilesco *et al.*, 2015), resultantes principalmente de fontes de poluição pontual e difusa (Elessawy *et al.*, 2020; Geissen *et al.*, 2015).

Quando o medicamento é consumido, sua metabolização ocorre em proporções que variam de 10% a 90%. Diante disso, uma fração não negligenciável dos ingredientes ativos presentes nos fármacos, acaba sendo excretada principalmente na urina, e entra nas águas residuais nas áreas urbanas ou é liberada diretamente no meio ambiente (Bizi; El Bachra, 2020). No caso de resíduos farmacêuticos, observou-se que apenas 18% a 32% dos resíduos farmacêuticos poderiam ser degradados pelo tratamento secundário, essa porcentagem aumenta para 30% a 65% quando utilizado o tratamento terciário (Khan *et al.*, 2020). Em virtude disso, a maioria dos CEs não é removida totalmente em sistemas convencionais tratamento de efluente (Morsi *et al.*, 2020), demonstrando o quanto resistente são esses compostos, e que as estações de tratamento de águas residuárias utilizando tratamentos convencionais não foram planejadas para removê-los, limitando, a remoção desses contaminantes no meio ambiente (Salazar *et al.*, 2020). Como consequência os CEs remanescentes são lançados no corpo hídrico, atingindo o ambiente aquático por meio de descargas contínuas de efluentes das estações de tratamento de águas residuais.

À medida que esses compostos entram no ambiente, eles causam graves ameaças aos ambientes aquáticos e à saúde humana (Salazar *et al.*, 2020). No meio ambiente a presença de produtos farmacêuticos pode levar à interrupção dos processos fisiológicos e à função reprodutiva dos organismos vivos (Anastopoulos *et al.*, 2020). Interferem no sistema endócrino de seres humanos e animais, comumente conhecidos como produtos químicos disruptivos endócrinos. Esses produtos químicos têm um efeito antagônico nas espécies aquáticas e nos seres humanos (Patel; Han; Gao, 2015). Eles podem se acumular nos tecidos das plantas e depois serem transferidos para diferentes animais (incluindo pássaros) e, finalmente, para os seres humanos, através da cadeia alimentar (Danner *et al.*, 2019). O contato com esses compostos pode ocorrer de duas maneiras distintas: através de eventos isolados com altas doses, que resultam em efeitos

imediatos (agudos), ou por meio de exposições contínuas a baixas doses, que causam efeitos perceptíveis apenas após longos períodos de exposição (crônicos). (Canela *et al.*, 2014, p.12).

Diante disso, a pesquisa científica relacionada ao tratamento da água é de particular interesse e o número de publicações de pesquisa dedicadas a contaminantes emergentes, em especial compostos farmacêuticos aumentou exponencialmente nos últimos anos (Anastopoulos *et al.*, 2020). Portanto, é imperativo o desenvolvimento de técnicas eficazes de remediação para tratar esses contaminantes e mitigar suas ameaças ao meio ambiente (Ravi; Choi; Choe, 2020).

2.2.1 Cafeína

Classificada como contaminante emergente e popularmente associada ao café cotidiano e à sensação de alerta, a cafeína (1,3,7-trimetil-3,7-di-hidro-1H-purin-2,6-dion) é um composto da família de metilxantina com a fórmula química $C_8H_{10}N_4O_2$ (Canela *et al.*, 2014; Ghosh *et al.*, 2019), que é encontrado nas sementes ou folhas de várias plantas (por exemplo, *Coffea*, *Camellia sinensis*). Na forma pura, a cafeína é uma substância branca e cristalina e com sabor amargo (Lipton *et al.*, 2017). O consumo de cafeína ocorre principalmente pela ingestão de produtos alimentícios que contêm a substância (por exemplo, chocolate, café, cacau, chá, sobremesas lácteas, refrigerantes). Estima-se que aproximadamente 70% da cafeína consumida seja proveniente do café, que é considerada a segunda bebida mais consumida no mundo (Canela *et al.*, 2014).

A cafeína também é bastante utilizada associada a medicamentos que não exigem prescrição médica (por exemplo, remédios para resfriado, analgésicos). Diante desse contexto, o consumo médio per capita de cafeína de todas as fontes tem sido estimado em mais de US \$ 1 bilhão, o que significa que a cafeína é considerada a primeira droga mais usada em todo o mundo (Kosma; Lambropoulou; Albanis, 2014).

A cafeína é uma droga psicoativa e, apesar de seus possíveis efeitos negativos à saúde, é classificada como "Geralmente Reconhecida como Segura" (GRAS) pela Federal Drug Administration (FDA) (Lipton *et al.*, 2017). Esse composto é usado como estimulante cardíaco, cerebral e respiratório e também pode ser empregado como aditivo em medicamentos para aumentar o efeito analgésico. Como um estimulante do sistema nervoso central a cafeína atua ao bloquear os receptores de adenosina, que normalmente promovem o sono e relaxamento. Isso resulta em aumento do estado de alerta e redução

da fadiga. Portanto, muitos medicamentos contêm cafeína, tais como analgésicos, anti-histamínicos, pílulas dietéticas, remédios para resfriado e estimulantes da atividade psicofísica (Li *et al.*, 2020; Melo *et al.*, 2020).

Em virtude disso, a cafeína tem sido considerada o contaminante mais representativo do composto farmacologicamente ativo, em inglês “pharmaceutically active compound (PhAC)”, com base em sua alta abundância no ambiente e na propriedade indicadora de entradas antropogênicas de PhACs para corpos d'água, ou seja, é um indicativo da presença de outros contaminantes, que não foram monitorados, mas podem apresentar riscos ao meio ambiente (Li *et al.*, 2020).

A quantidade de cafeína que pode causar efeito adverso ser humano, varia de indivíduo para indivíduo, pois tem relação direta com a massa corpórea e a sensibilidade do indivíduo para cafeína (Canela *et al.*, 2014). Em pequenas doses, tem um efeito estimulante no sistema nervoso. Em grandes doses, causa depleção de células nervosas e, em doses muito grandes, pode causar morte (Anastopoulos *et al.*, 2020). As dosagens abaixo de 400 mg⁻¹ por dia geralmente são consideradas seguras para adultos saudáveis, enquanto uma dose de 500 mg⁻¹ aumenta a tensão, nervosismo, ansiedade excitação, irritabilidade, náusea, parestesia, tremor, sudorese, palpitações, inquietação e possivelmente tontura. Já as dosagens superiores a 10 mg kg⁻¹ podem levar a mortes, principalmente se indivíduos não são tratados a tempo ou de forma alguma (Willson, 2018). A Food Standards Agency (FSA, 2001) aconselha as mulheres grávidas um consumo máximo de 300 mg por dia devido a preocupações de que o excesso de cafeína possa causar aborto espontâneo ou baixo peso ao nascer no feto. O consumo de cafeína mesmo em níveis considerados moderados consumidores, está associado ao aumento do risco de desidratação, ansiedade e distúrbios do sono (Ruxton, 2008. p.3).

No ecossistema aquáticos estudos apontaram a distribuição de cafeína em tecidos de organismos aquáticos, incluindo peixes, amêijoas, macroalgas e outras plantas aquáticas, sugerindo bioacumulação de cafeína em organismos. Evidenciando que as concentrações de cafeína são ambientalmente relevantes, e exercem impactos adversos sobre espécies aquáticas e insetos terrestres, que incluem letalidade, diminuição do estresse geral, indução do estresse oxidativo e peroxidação lipídica, afetando as reservas de energia e a atividade metabólica, efeitos neurotóxicos, afetando a reprodução e o desenvolvimento, etc. (Li *et al.*, 2020).

As principais fontes de cafeína no ambiente geralmente são provenientes dos resíduos excretos resultantes do consumo de cafeína, do tratamento de bebidas contendo

caféina que não foram consumidas, como a lavagem de xícaras de café ou o descarte na pia, além da deposição inadequada de produtos farmacêuticos vencidos ou indesejados, que podem conter caféina. Outras fontes incluem resíduos hospitalares e outras formas de descarte inadequado de materiais que contêm essa substância (Chu *et al.*, 2022; Hillebrand *et al.*, 2012).

A caféina, quando ingerida, é rapidamente absorvida e metabolizada, atingindo um pico na corrente sanguínea após 1 a 2 horas (Canela *et al.*, 2014). A excreção ocorre em até 48 horas principalmente pela urina, onde cerca de 1 a 10% é excretado (Thorn *et al.*, 2012). A caféina excretada alcançaria subsequentemente as estações de tratamento de efluentes (Figura 3), e por seguinte entraria no ciclo da água (Beltrame *et al.*, 2018). Mesmo apresentando uma excelente eficiência de remoção durante o tratamento de águas residuais (Kosma; Lambropoulou; Albanis, 2014) com valores acima de 99,5% (Li *et al.*, 2020), a presença de resíduos de caféina tem sido frequentemente relatada nas fontes de água potável em todo o mundo, indicando que a quantidade desse composto popular introduzido no corpo d'água é maior do que a sua degradação (Zhu; Chen; Li, 2013). Isso acaba sendo o reflexo do alto padrão de consumo e falta de saneamento adequado, o qual gera concentrações residuais elevadas dessa substância após o tratamento. Consequentemente, os níveis de concentração e detecção de caféina são observados nas amostras de águas residuais (Canela *et al.*, 2014).

No Brasil e no mundo são relatados níveis de caféina detectadas em efluentes residuais e em mananciais de águas superficiais destinados ao abastecimento. Por exemplo, um levantamento de 17 contaminantes emergentes em águas residuárias feito em Cingapura, identificou concentrações de caféina de até 3594 mg L⁻¹, dentre os compostos detectados ela se manteve em primeiro lugar estudados (Tran *et al.*, 2014). Um trabalho realizado em 2016 na Bacia do Rio Pitangui, no Paraná (Brasil), demonstrou que as concentrações de caféina no manancial de água superficial são impactadas pelo aporte de esgoto bruto, ou pelo efluente tratado da ETE, apresentando níveis a jusante da estação maiores que a montante, com concentrações médias de 121,0 e 144,0 µg L⁻¹, respectivamente (Silva, 2015). O estudo realizado por Cavalvanti (2017), que avaliou a concentração de compostos emergentes nos principais mananciais utilizados para abastecimento público no Distrito Federal, também indicou a presença de caféina em todos os mananciais avaliados com mínimo de 4,8 ng L⁻¹ (lago Santa Maria) e máximo de 149 ng L⁻¹ (lagoa Corumba). No Ceará concentrações de caféina também foram

identificadas na água e no sedimentos do açude Santo Anastácio na cidade de fortaleza, com as concentrações de variando de 0,54 a 0,93 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cafeína na água (Silva, 2016b).

Figura 3 - Possíveis vias de transporte de cafeína no ambiente



Fonte: Adaptado de Canela *et al.*, (2014).

Li *et al.*, (2020), fizeram um levantamento global das concentrações de cafeína da água do mar e da água do estuário. Os resultados mostraram que, globalmente, 50% das amostras de água do mar apresentaram concentrações de cafeína superiores a 18 ng L^{-1} , enquanto 99% das amostras apresentaram concentração de cafeína abaixo de 1091 ng L^{-1} .

Uma vez que entra no ambiente, a cafeína é relativamente estável, com meia-vida entre 100 e 240 dias, que vai depender das condições ambientais (Hillebrand *et al.*, 2012). Diante disso, a cafeína é frequentemente encontrada em águas superficiais e deve ser removida dos meios aquosos por meio de diferentes tecnologias de tratamento de água

(Deblonde; Cossu-Leguille; Hartemann, 2011; Labuto *et al.*, 2022; Peixer *et al.*, 2017; Riguetto; Alessandretti; Dettmer, 2021), visto que está entre os compostos emergentes mais difundidos nas águas residuais e nos ambientes aquáticos (Anastopoulos; Katsouromalli; Pashalidis, 2020; Beltrame *et al.*, 2018; Sotelo *et al.*, 2014).

2.2.2 *Ciprofloxacino*

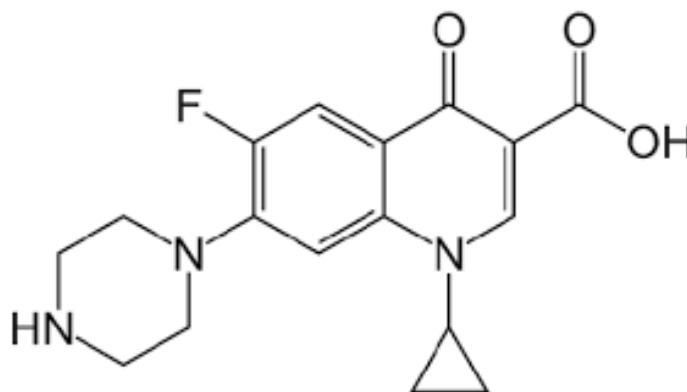
Devido à sua característica única na prevenção de infecções bacterianas, o uso de antibióticos tem sido amplamente aplicado na indústria farmacêutica, na aquicultura e na agricultura (Ding; Lam; Hu, 2019). Como consequência, o consumo no mundo tem aumentado consideravelmente. Em 2010, o uso de antibióticos para o tratamento de gado atingiu aproximadamente 63.151 toneladas, e foi previsto um aumento de 67% até 2030. O uso de antibióticos em 76 países de 2000 a 2015 aumentou 65% em termos de número de doses diárias (DD), com aproximadamente 21-35 bilhões de DD, enquanto a taxa de consumo por dia aumentou cerca de 39% (Al-Buriah *et al.*, 2022).

Em 2018, a Organização Mundial da Saúde avaliou pela primeira vez o consumo de antibióticos para a saúde humana em 65 países e territórios. O indicador utilizado foi o número de doses diárias (DD) consumidas para cada mil habitantes. O relatório da OMS apontou grandes discrepâncias nas taxas de consumo entre os países, variando de aproximadamente quatro doses diárias definidas por cada mil habitantes para mais de 64 doses diárias definidas por cada mil habitantes. A grande diferença no uso de antibióticos em todo o mundo indica que alguns países provavelmente estão usando antibióticos em excesso, enquanto outros podem não ter acesso suficiente a esses medicamentos (Cambricoli; Chade, 2018).

No Brasil, o índice foi de 22 DD para cada mil habitantes, o que coloca o país como o 19º maior consumidor do medicamento entre as 65 nações pesquisadas, estando entre os maiores do mundo e superando a média da Europa, Canadá e Japão. Na Europa, a média é de 18 doses, enquanto no Canadá e no Japão os índices foram de 17 e 14 DD, respectivamente (Cambricoli; Chade, 2018). A resistência bacteriana tem preocupado autoridades brasileiras. Em 2010, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) endureceu as regras para a prescrição de antibióticos. Quase todos os medicamentos desse tipo passaram a ser vendidos apenas com a retenção da receita (Brasil, 2010a).

O mesmo se aplica ao ciprofloxacino (CIP), que é um dos antibióticos (Figura 4) mais utilizados em todo o mundo e faz parte do grupo de fluoroquinolonas sintéticas de segunda geração (Al-Buriah *et al.*, 2022). Isso se deve às vantagens de baixo custo e amplo espectro de ação (Avcı; İnci; Baylan, 2020; Rasoulzadeh *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2020). O principal mecanismo de ação do ciprofloxacino é a inibição da DNA girase bacteriana. É um fármaco antibacteriano de amplo espectro ao qual a maioria das bactérias Gram-negativas é altamente suscetível *in vitro*, e muitas bactérias Gram-positivas são suscetíveis ou moderadamente suscetíveis (Campoli-Richards *et al.*, 1988). Assim, é utilizado no tratamento de infecções bacterianas em humanos, animais e plantas, tais como: infecções do trato urinário, infecções sexualmente transmissíveis, infecções da pele, ossos, articulações, prostatite, febre tifoide, infecções gastrointestinais, infecções do trato respiratório inferior, antraz, peste e salmonelose (Mason *et al.*, 1995).

Figura 4 - Estrutura química ciprofloxacino



Fonte: Adaptado de Pubchem (2024).

Devido ao metabolismo incompleto em humanos e à sua onipresença em efluentes hospitalares e de fábricas farmacêuticas, aliados à remoção ineficiente e à natureza persistente, os resíduos acumulados de antibióticos da fluoroquinolona e seus metabólitos foram frequentemente detectados nas águas superficiais e subterrâneas em níveis de ng L^{-1} a mg L^{-1} , emergindo como contaminantes graves, mesmo em baixas concentrações no ambiente aquático (Nguyen *et al.*, 2020; Avcı; İnci; Baylan, 2020; Bizi; El Bachra, 2020). A constante detecção de antibióticos nas águas de consumo sugere que os sistemas de tratamento comumente utilizados nas estações de tratamento de água não removem de forma eficaz esses compostos. Consequentemente, grandes quantidades de micróbios resistentes a antibióticos, que ameaçam o desempenho do ecossistema e a saúde

humana, serão inseridas no ambiente aquático; portanto, o tratamento de efluentes farmacêuticos é uma demanda global (Elessawy *et al.*, 2020).

Os antibióticos, como um dos contaminantes orgânicos mais frequentemente detectados nos esgotos, existem frequentemente no ambiente como misturas em vez de um único composto. Os antibióticos residuais no ambiente têm baixa biodegradabilidade em condições naturais, o que pode causar riscos potenciais ao ambiente ecológico e à saúde humana (Liu *et al.*, 2018). A presença de ciprofloxacino provoca perturbações no sistema imunológico humano, impacto na estrutura da comunidade aquática, inibição do crescimento da microflora do ecossistema e perturbações na microflora normal do solo, desequilibrando o ecossistema (Bhattacharya *et al.*, 2019). Em 2010, verificou-se que remanescentes de ciprofloxacino no solo, mesmo em baixas concentrações, podem ser absorvidos pelas culturas vegetais e, após o consumo, eventualmente transferidos para o corpo humano como resultado da bioacumulação (Lillenberg *et al.*, 2010). Pesquisas demonstraram que 45-62% da dose administrada, não metabolizada, é excretada pela urina ou fezes e entra no ambiente via esgoto, lixiviação de aterros, resíduos farmacêuticos, utilização de lodo de esgoto como esterco ou na agricultura etc. (Girardi; Pinheiro; Unido, 2011).

Devido à ausência de vigilância ativa, faltam dados sobre o consumo de fluoroquinolonas em muitos países, dificultando a comparação do consumo e das taxas de resistência entre diferentes partes do mundo (Redgrave *et al.*, 2014). Portanto, é desejável encontrar um método eficiente e viável para remover antibióticos das soluções aquosas.

Como já foi dito, os processos convencionais de tratamento de água são relativamente ineficazes na eliminação total de antibióticos, e as estações de tratamento de águas residuais atuais não são projetadas para essa aplicação. Além disso, o tratamento com ozônio ou cloro pode levar à produção de subprodutos ou metabólitos de degradação que devem ser levados em consideração para avaliar seus potenciais efeitos biológicos. Os processos de filtração por membrana, como nanofiltração ou osmose reversa, adequados a certos tamanhos e moléculas, permanecem processos muito caros e requerem remineralização parcial da água (Bizi; El Bachra, 2020).

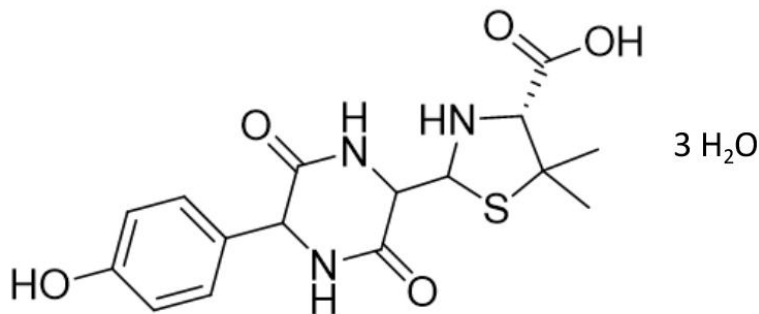
Diante disso, a adsorção se mostra bastante eficaz devido ao baixo custo, alta eficiência e boa viabilidade (Yu *et al.*, 2016). Portanto, com os grandes riscos apresentados pelas fluoroquinolonas, surgem muitas preocupações, sendo, portanto, necessária uma ação imediata para estabelecer adsorventes eficientes com excelentes

desempenhos para remoção adsorviva no gerenciamento da remediação (Yang *et al.*, 2020). Assim, a exploração de adsorventes eficientes, econômicos e ecológicos desempenha um papel vital na remoção de antibióticos das águas residuais (Fan *et al.*, 2020).

2.2.3 Amoxicilina

A amoxicilina (AMX), cujo nome químico completo é (2S,5R,6R)-6-[[[(2R)-2-amino-2-(4-hidroxifenil)acetil]amino]-3,3-dimetil-7-oxo-4-tia-1-azabicyclo [3.2.0] heptano-2-carboxílico, é um antibiótico da classe dos β -lactâmicos e pertence à categoria das penicilinas semissintéticas (Yaghmaeia; Moussavi; Alahabadi, 2014). Uma característica distintiva da AMX em relação à ampicilina é a presença de uma hidroxila em vez de um hidrogênio em sua estrutura molecular (Figura 5). Isso confere à AMX um espectro de ação amplo, tornando-a eficaz contra uma variedade de bactérias patogênicas, (Sodhi; Kumar; Singh, 2021).

Figura 5 - Estrutura química da amoxicilina



Fonte: Pubchem (2024).

A ação da AMX consiste em interferir na síntese da parede celular bacteriana, uma estrutura essencial para a sobrevivência da bactéria. Especificamente, a amoxicilina atua ligando-se às proteínas ligadoras de penicilina nas bactérias, que são enzimas envolvidas na etapa final da formação da parede celular bacteriana. Isso impede a formação de ligações cruzadas entre as cadeias de peptidoglicano, que são os componentes principais da parede celular. Como resultado, a parede celular da bactéria se torna instável e acaba se rompendo, levando à morte da bactéria (Yaghmaeia; Moussavi; Alahabadi, 2014).

A AMX foi originalmente introduzida no início da década de 1970 no Reino Unido para uso oral, e conquistou gradualmente um lugar regular como um antibacteriano de amplo espectro para tratar uma variedade de infecções. Esta substância demonstrou ser mais eficaz contra microrganismos gram-positivos do que contra gram-negativos e tem sido utilizada no tratamento de uma ampla gama de infecções, abrangendo áreas como otite, amigdalite, amigdalofaringite, laringite, faringite, bronquite, pneumonia, gonorreia e endocardite bacteriana (Kaur; Rao; Nanda, 2011).

Ela é prontamente absorvida após administração oral, atingindo concentrações no sangue que são duas vezes mais elevadas do que as alcançadas pela ampicilina. Esses fatores, juntamente com seu baixo custo e poucos efeitos colaterais, contribuíram para tornar a amoxicilina um dos antibióticos mais utilizados e reconhecidos no tratamento de infecções bacterianas (Silva; Wolff; Carissimi, 2022).

A presença de compostos de amoxicilina tem sido detectada em águas residuais em diversas partes do mundo, como Israel (Gozlan; Rotstein; Avisar, 2013), Itália (Zuccato *et al.*, 2010; Giunchi *et al.*, 2023), China (Lu *et al.*, 2020b) e Irã (Alighardashi *et al.*, 2014). Essa detecção destaca a preocupação com a disseminação desses compostos na água devido ao uso generalizado da amoxicilina como um antibiótico amplamente prescrito. O descarte inadequado de medicamentos, as excreções humanas e animais, bem como a eliminação imprópria de resíduos farmacêuticos, contribuem para a presença desses compostos em sistemas aquáticos.

O amplo uso da AMX na alimentação animal para o combate a enfermidades pode resultar em alguns resíduos indesejáveis nos alimentos, como carne, ovos e leite (Hrioua *et al.*, 2021). A AMX também é conhecida por ser dificilmente degradável e permanecer como composto ativo na urina e nas fezes (Andreozzi *et al.*, 2005). Sua presença no meio ambiente pode estar associada a alguns problemas potenciais, como toxicidade crônica e a prevalência de resistência aos antibióticos em espécies bacterianas (Putra *et al.*, 2009).

No estudo realizado por Pan *et al.*, (2008), foram relatados os efeitos tóxicos desse composto sobre as algas *Synechocystis* sp., principalmente por inibir seu mecanismo de fotossíntese. Além disso, quando acumulada em um único organismo, como bactérias patogênicas, a amoxicilina pode aumentar sua resistência, levando à necessidade de dosagem mais alta ou até mesmo à incapacidade de tratar doenças convencionais (Aksu; Tunç, 2005). Sabe-se que a AMX é propensa à hidrólise, resultando na formação de produtos de hidrólise (HPs). Esses compostos podem ter implicações na

alergenicidade e efeitos ecotoxicológicos, além de alguns desses HPs terem efeitos desconhecidos até o momento (Ecke *et al.*, 2023).

Portanto, a utilização excessiva de AMX pode causar sérios riscos para o meio ambiente e para a saúde pública, principalmente devido às altas cargas desses compostos encontrados em efluentes das indústrias farmacêuticas (Hrioua *et al.*, 2021). As estações de tratamento de águas residuais (ETEs) não removem eficientemente a amoxicilina, o que contribui para sua presença na água potável e nos corpos d'água (Sodhi; Kumar; Singh, 2021). Dessa forma, a detecção de antibióticos na água levanta sérias preocupações, pois essas substâncias podem contribuir para a resistência bacteriana, tornando mais difícil o tratamento eficaz de infecções (Hu; Wang, 2016).

Vários processos físico-químicos e de biorremediação são utilizados para a remoção da amoxicilina, mas, por serem hidrofóbicos e lipofílicos, os antibióticos são recalcitrantes à degradação e não podem ser completamente removidos do meio ambiente. Estudos aprofundados são importantes para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis, visando à produção de tecnologias de tratamento ambientalmente mais seguras (Sodhi; Kumar; Singh, 2021).

2.2.4 Diclofenaco

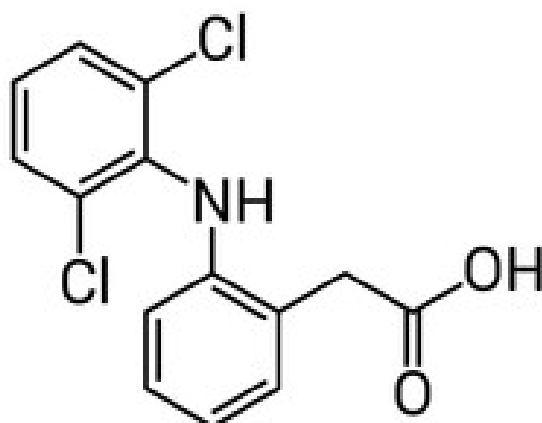
O diclofenaco (DCF) é um fármaco pertencente à classe dos anti-inflamatórios não esteroides, amplamente utilizado para o alívio da dor e da inflamação em condições como artrite, gota, osteoartrite e dores musculares (Mcgettigan; Henry, 2014). Sua fórmula molecular é $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$, sendo quimicamente classificada como um ácido fenilacético (Figura 6). Esse fármaco possui propriedades analgésicas, anti-inflamatórias e antipiréticas. Os elementos estruturais deste composto incluem um grupo ácido fenilacético, um grupo amino secundário e um anel fenil contendo átomos de cloro, que causam torção máxima do anel (Sallmann, 1986).

O diclofenaco está disponível em diversas formulações, incluindo comprimidos, cápsulas, géis tópicos e soluções injetáveis, sendo um dos medicamentos mais prescritos em todo o mundo para o tratamento de condições inflamatórias e dolorosas musculares (Mcgettigan; Henry, 2014).

A eficácia do DCF é atribuída à inibição da enzima ciclooxigenase, o que leva à redução da síntese de prostaglandinas, substâncias envolvidas na resposta inflamatória (Mcgettigan; Henry, 2014). Além de seu uso terapêutico, o diclofenaco emergiu como

um contaminante preocupante com implicações significativas para a saúde pública e o meio ambiente. O diclofenaco é biodegradável, mas não é totalmente removido nos processos modernos de tratamento de esgoto. Devido às suas propriedades, o DCF permanece biologicamente ativo no ambiente aquático e entra facilmente na cadeia alimentar (Stjepanović, 2023). Sendo considerado “pseudopersistente”, pois o seu uso constante resulta na sua reposição contínua nos ambientes receptores (Batucan *et al.*, 2022).

Figura 6 - Estrutura química do diclofenaco



Fonte: Adaptado de Pubchem (2024).

Estudos têm demonstrado que o DCF pode persistir em águas superficiais e subterrâneas, podendo ser detectado em concentrações consideráveis mesmo após o tratamento convencional de água (Lonappan, 2016). Portanto, o DCF deve ser removido das águas residuais antes de ser lançado nos corpos d’água (Stjepanović, 2023).

A exposição crônica a baixas doses de DCF tem sido associada a efeitos negativos na saúde humana, incluindo distúrbios gastrointestinais, renais e cardiovasculares. Além disso, a presença do DCF no meio ambiente pode afetar adversamente a biodiversidade e os ecossistemas, com potencial para causar disrupções nos sistemas aquáticos e terrestres. Portanto, a gestão eficaz e o monitoramento contínuo da presença de DCF no ambiente são essenciais para mitigar seus impactos e proteger a saúde humana e os ecossistemas (Lonappan, 2016).

Diversos estudos têm sido conduzidos para avaliar a presença e a distribuição do DCF em várias matrizes ambientais, incluindo efluentes, rios e corpos d’água (Couto; Lange; Amaral, *et al.*, 2019; Lonappan *et al.*, 2014; Wang; Wang, 2016). Resultados

dessas investigações têm revelado a ampla ocorrência do DCF em ambientes aquáticos e terrestres em todo o mundo. Em efluentes de estações de tratamento de águas residuais, o diclofenaco é comumente detectado em concentrações que variam de ng/L a µg/L. Em rios e corpos d'água próximos a áreas urbanas e industriais, as concentrações de diclofenaco podem ser ainda mais elevadas, atingindo até mesmo centenas de µg/L em certos casos. Essas concentrações podem ser influenciadas por diversos fatores, incluindo o volume de descarga de efluentes, as práticas agrícolas e o clima. A presença generalizada e as concentrações significativas do DCF em várias matrizes ambientais destacam a importância de medidas eficazes de monitoramento e gestão para minimizar seus impactos sobre os ecossistemas aquáticos e a saúde humana (Vergeynst, 2015).

Para reduzir a presença de agentes farmacêuticos como o DCF na água, são utilizados inúmeros métodos, entre os quais se destacam a ozonização, a filtração por membranas e a biodegradação, cuja aplicação tem-se mostrado eficaz, mas dispendiosa. Um dos métodos que atende a ambos os critérios é o método de adsorção (Stjepanović, 2023). A importância de utilizar tecnologias de tratamento para remover o DCF reside na mitigação desses impactos adversos. Ao implementar essas tecnologias em estações de tratamento de águas residuais, é possível reduzir significativamente a quantidade de diclofenaco e outros contaminantes farmacêuticos que são lançados no meio ambiente. Isso não apenas protege os ecossistemas aquáticos, mas também ajuda a preservar a qualidade da água para o consumo humano e outras atividades (Aus Der Beek *et al.*, 2016).

Além disso, é importante conscientizar a população sobre a importância de descartar corretamente os medicamentos não utilizados, evitando assim a introdução desnecessária de substâncias farmacêuticas no meio ambiente. A combinação de tecnologias de tratamento eficazes e práticas de descarte responsável pode ajudar a enfrentar a problemática do DCF em corpos hídricos e águas residuais de forma mais abrangente e sustentável (Narvaez; Jimenez, 2012).

2.3 Legislação

Em muitos países, os regulamentos ou diretrizes para a reutilização de água restringem-se principalmente aos contaminantes convencionais, como turbidez, demanda química de oxigênio, demanda biológica de oxigênio, sólidos suspensos totais, bactérias, cloro residual, etc. Muitos estudos têm mostrado que o tratamento secundário de estações

de tratamento de esgoto pode frequentemente atender à maioria desses critérios, e o tratamento terciário ou avançado pode atender a esses requisitos muito bem (Jin *et al.*, 2013; Sun *et al.*, 2016). No entanto, pesquisas indicam a presença de contaminantes emergentes em águas residuais e rios, demonstrando que os tratamentos usuais de esgotos sanitários não são completamente eficazes na eliminação total desses contaminantes emergentes (Lin *et al.*, 2020).

Diante dessa problemática, a pressão negativa gerada pela pseudo-persistência de micropoluentes em águas superficiais e subterrâneas pode ser agravada em um futuro próximo, devido às mudanças climáticas e ao aumento da atividade antrópica. Como esses compartimentos aquáticos são cruciais para a sobrevivência e manutenção de todos os ecossistemas e para a produção de água potável, as águas superficiais devem ser protegidas por meio de programas de monitoramento, avaliação de risco e medidas de mitigação a montante da liberação de micropoluentes, ou seja, nas fontes de sua produção, uso e descarte (Sousa *et al.*, 2019). Surge, portanto, o debate sobre a necessidade urgente de definir padrões de qualidade para contaminantes emergentes (Jurado; Walther; Díaz-Cruz, 2019).

A Organização Mundial da Saúde e o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP, na sigla em inglês) apontaram que é essencial e urgente o conhecimento das fontes, transformações e destino dos contaminantes emergentes no ambiente. Diante dessa necessidade, diversos países implementaram metodologias com critérios definidos para avaliar, selecionar e agrupar substâncias. O resultado foi a identificação de grupos de substâncias que devem ou ser priorizadas para regulamentações legais, ou pesquisadas para demonstrar seus efeitos adversos, e outro grupo de substâncias que não requerem providências legais (Montagner; Vidal; Acayaba, 2017).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, na sigla em inglês) disponibilizou em 2022 a Contaminant Candidate List-5 (CCL-5). A Lista de Candidatos a Contaminantes (CCL) é uma lista de contaminantes que atualmente não estão sujeitos a nenhuma regulamentação nacional de água potável primária proposta ou promulgada, mas que se sabe ou se prevê que ocorram em sistemas públicos de água. Os contaminantes listados no CCL podem exigir regulamentação futura sob a Lei de Água Potável Segura (SDWA, na sigla em inglês). O CCL 5 inclui 66 produtos químicos, que foram selecionados de um universo de produtos químicos usados no comércio, pesticidas,

fármacos, toxinas biológicas, subprodutos de desinfecção e patógenos transmitidos pela água (USEPA, 2022).

No continente europeu, existem diversas leis de controle de poluição das águas (Carvalho, 2015). A este respeito, a Diretiva 2008/105/UE foi alterada e estabeleceu a primeira lista de 33 substâncias ou grupos de substâncias prioritárias. Dessas substâncias prioritárias, algumas foram identificadas como substâncias perigosas prioritárias, e os Estados-Membros deverão sancionar as medidas necessárias para fazer cessar ou suprimir gradualmente as emissões, descargas e perdas. Além disso, a Diretiva 2008/105/UE ressalva que a contaminação das águas e dos solos por resíduos farmacêuticos constitui uma preocupação ambiental nova, sendo necessária uma avaliação e o controle do risco dos medicamentos para o meio aquático. A fim de atender a essa preocupação, a Comissão formada pela Diretiva 2008/105/UE deverá estudar os riscos dos efeitos ambientais dos medicamentos e fornecer uma análise da pertinência e eficácia do quadro legislativo vigente na proteção do meio aquático e da saúde humana (Europeia, 2008).

Em seguida, foi lançada a Diretiva 2013/39/UE, datada de 12 de agosto de 2013, que é uma atualização de documentos anteriores e tem como objetivo orientar o monitoramento de substâncias prioritárias na água. Esta diretiva recomenda o monitoramento de 45 substâncias específicas e destaca a necessidade de desenvolver novas soluções de tratamento de água. Além disso, ela propõe a criação da primeira lista de observação, que serve como uma diretriz para a coleta de dados de monitoramento em toda a União Europeia. Essa lista de observação é crucial para apoiar exercícios de priorização futuros na UE, fornecendo dados abrangentes sobre a presença de substâncias prioritárias na água (Europeia, 2013).

A lista completa foi posteriormente publicada na Decisão 2015/495/UE. Em resumo, essa diretiva visa melhorar o controle e a gestão da qualidade da água na União Europeia, promovendo a monitorização e identificação de substâncias que podem representar riscos à saúde humana e ao meio ambiente. A referida Lista de Observação abrange 10 substâncias ou grupos de substâncias (um total de 17 substâncias orgânicas). Esses chamados contaminantes de preocupação emergente (CEs) compreendem dois hormônios naturais (estrone, E1 e 17- β -estradiol, E2), um medicamento anti-inflamatório não esteroide (diclofenaco), estrogênio sintético (17- α -etinilestradiol, EE2), um filtro UV (2-etilhexil 4-metoxicinamato, EHMC), um pesticida carbamato (metiocarbe), três antibióticos macrolídeos (azitromicina, claritromicina e eritromicina), um antioxidante

(2,6-ditert-butil-4-metilfenol, BHT), cinco pesticidas neonicotinóides (imidaclopride, tiaclopride, tiametoxam, clotianidina e acetamipride) e dois herbicidas (oxadiazon e trialato) (Europeia, 2015).

A Decisão 2015/495/UE informa quais matrizes devem ser monitoradas, bem como os possíveis métodos de análise para cada substância ou grupo de substâncias. Esses CEs são detectados em níveis residuais em amostras ambientais e, portanto, técnicas analíticas seletivas e sensíveis são necessárias devido à alta complexidade das matrizes ambientais (Sousa *et al.*, 2019).

Posteriormente, foi lançada uma segunda lista de vigilância de substâncias para monitoramento através da Diretiva 2018/840/UE. As substâncias tri-alato, 2,6-ditert-butil-4-metilfenol e diclofenaco foram removidas da lista de observação, visto que existem dados de vigilância de alta qualidade suficientes. A substância 2-etilhexil-4-metoxicinamato nos sedimentos também foi retirada, pois os dados de monitoramento coletados são para a água, e a quantidade limitada de dados de sedimentos relatados não é suficiente para realizar uma análise conclusiva para essa matriz de monitoramento. Para os antibióticos macrolídeos claritromicina e azitromicina, para o metiocarbe e para os neonicotinóides imidaclopride, tiaclopride e tiametoxame, foram identificadas novas informações ecotoxicológicas, o que ocasionou a revisão das concentrações. O inseticida metaflumizona e os antibióticos amoxicilina e ciprofloxacino foram incluídos na lista. A inclusão de amoxicilina e ciprofloxacino é consistente com o Plano de Ação de Saúde Única Europeu contra a Resistência Antimicrobiana, que apoia a utilização da lista de observação para “melhorar o conhecimento da ocorrência e propagação de antimicrobianos no ambiente” (Europeia, 2018).

No Brasil, a normativa sobre contaminantes emergentes ainda é bastante restrita e está sendo desenvolvida de forma gradual. No entanto, houve um avanço significativo com a entrada em vigor da Portaria N° 888, de 04 de maio de 2021, do Ministério da Saúde. Esta portaria marca um passo importante na criação de novos paradigmas para lidar com contaminantes que anteriormente não eram amplamente abordados, especialmente no que diz respeito aos agrotóxicos. A Portaria N° 888 de 2021 dedica uma seção especial em seu anexo para tratar especificamente dos agrotóxicos, listando 40 substâncias dessa categoria. Isso indica um reconhecimento crescente da necessidade de monitorar e regulamentar esses contaminantes devido aos seus potenciais impactos negativos na saúde pública e no meio ambiente (Oliveira; Guillen; Silva, 2022).

As principais legislações destinadas à qualidade da água são observadas a partir da Resolução CONAMA Nº 357/2005, que aborda 54 substâncias e compostos, incluindo agroquímicos e solventes orgânicos, que podem apresentar potencial interferência no sistema endócrino. Esta resolução não aborda substâncias e compostos químicos que, na atualidade, se enquadram na categoria dos desreguladores endócrinos, como os resíduos de medicamentos (Carvalho, 2015).

2.4 Técnicas de remoção de fármacos por tratamento avançado

As estações de tratamento de esgotos convencionais e as estações de tratamento de água potável não foram projetadas para a remoção de contaminantes emergentes (CEs), o que resulta em uma remoção ineficiente. Consequentemente, esses compostos acabam migrando e se difundindo ao longo do ciclo da água e da cadeia alimentar, perpetuando um ciclo contínuo (Chen *et al.*, 2021). Nesse contexto, nas últimas décadas, governos e universidades têm feito grandes esforços para melhorar o ambiente hídrico. Paralelamente, têm explorado diversos métodos de engenharia para alcançar o reabastecimento ecológico da água e a restauração dos recursos hídricos (Lin *et al.*, 2020).

O desenvolvimento de processos de tratamento avançados, com capacidade para remover contaminantes orgânicos emergentes em efluentes de estações de tratamento de esgotos (ETEs), está se tornando um componente importante da gestão de recursos hídricos (Chen *et al.*, 2021). Assim, a água recuperada, produzida por processos de tratamento avançados em estações de tratamento de águas residuais ou estações de tratamento de água, tem sido amplamente utilizada em muitos países e regiões para o reabastecimento de rios, especialmente em áreas com escassez de água, como Israel, Singapura, Austrália, Califórnia e China (Lin *et al.*, 2020).

Até agora, diversos métodos de tratamento avançado foram relatados para a remoção de produtos farmacêuticos e contaminantes orgânicos de preocupação emergente na água e em efluentes, como processos de degradação biológica (Wang; Wang, 2016; Ilyas; Van Hullebusch, 2020) e processos de oxidação química avançada (Rezende *et al.*, 2020; López-Velázquez *et al.*, 2020), entre outros. Embora esses métodos sejam eficazes na remoção de produtos farmacêuticos e contaminantes orgânicos de preocupação emergente do corpo d'água, eles ainda apresentam deficiências inerentes, como poluição secundária, grande investimento em equipamentos, alto consumo de energia e a produção de subprodutos mais tóxicos (Deng *et al.*, 2021).

O processo de degradação microbiana é considerado um importante mecanismo para a remoção de contaminantes orgânicos do meio ambiente, apresentando diversas vantagens, como baixo custo e condições operacionais moderadas. Nesse processo, os microrganismos podem remover os contaminantes utilizando suas funções metabólicas e, em alguns casos, diferentes microrganismos podem cooperar para remover os contaminantes. No entanto, a eficiência de remoção de contaminantes orgânicos emergentes em estações de tratamento de águas é limitada devido às concentrações de traços desses contaminantes e à baixa abundância de cepas específicas em águas residuais (Wang; Wang, 2016).

A tecnologia de oxidação fotocatalítica de semicondutores pode efetivamente degradar uma variedade de contaminantes orgânicos e possui as vantagens de alta eficiência de tratamento, equipamentos de processo simples, condições operacionais fáceis de controlar e ausência de poluição secundária. Por isso, é considerada uma das tecnologias mais promissoras para o tratamento de produtos farmacêuticos e contaminantes orgânicos de preocupação emergente. No entanto, a baixa utilização de luz visível, a baixa mineralização e o alto custo são defeitos importantes que limitam a aplicação prática da tecnologia de oxidação fotocatalítica em larga escala (Perez *et al.*, 2020).

Assim, dada a crescente conscientização sobre a relevância dos contaminantes emergentes, é necessária uma tecnologia de baixo custo e de uso simples para removê-los da água. Entre essas tecnologias, a adsorção vem se destacando por ser econômica, eficaz e por funcionar em uma ampla gama de contaminantes e concentrações (Perez *et al.*, 2020). Além disso, entre os numerosos métodos desenvolvidos nas indústrias de purificação e separação, o processo de adsorção tem recebido considerável atenção devido ao seu baixo custo, facilidade de operação e natureza ecológica (Majd *et al.*, 2022). Trata-se de um dos métodos mais eficazes para a purificação de água poluída por diversas substâncias e medicamentos dissolvidos.

A vantagem desse método é a possibilidade de adsorver seletivamente substâncias-alvo de misturas multicomponentes, bem como alcançar um alto grau de purificação, especialmente em águas residuais com baixas concentrações de contaminantes (Anastopoulos; Katsouromalli; Pashalidis, 2020). A principal desvantagem é a necessidade de regeneração do adsorvente, que se torna necessária com o aumento do tempo de operação. No entanto, a regeneração possibilita a reutilização

desse material em diversos ciclos de adsorção e dessorção, prolongando a vida útil do adsorvente (Wang; Wang, 2016).

Portanto, a adsorção é uma abordagem bem-sucedida para a remoção de contaminantes globalmente, devido ao seu baixo custo de instalação, alto desempenho e design operacional simples. Os contaminantes emergentes foram removidos de águas residuais utilizando vários adsorventes, como carvões ativados, biocarvões melhorados, nano-adsorventes, adsorventes híbridos, entre outros. Mais de 95% dos contaminantes emergentes podem ser removidos por adsorção. A eficiência de adsorção ainda pode ser melhorada com a implantação de nano-adsorventes, adsorventes de óxidos metálicos, adsorventes magnéticos e processos de adsorção híbrida para a remoção de diversos contaminantes emergentes (Rathi; Kumar, 2021).

2.5 Remoção de fármacos utilizando nanomateriais à base de magnetita e hematita como adsorventes

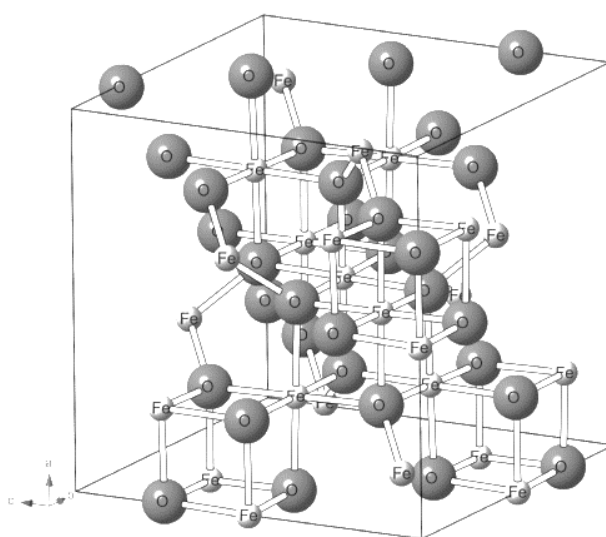
Os óxidos de ferro são componentes minerais importantes no meio ambiente, sendo encontrados em abundância na crosta terrestre e, em solos altamente intemperizados, podendo representar até 50% da massa total do solo (Sumner, 2000). Além disso, são materiais de baixo custo e de fácil síntese em laboratório. Sabe-se que existem 16 diferentes óxidos de ferro (tais como goetita, wustita, lepidocrocita, ferridrita, feroxita, bernalita, e os mais comumente estudados: hematita, magnetita, maghemita), que podem também ser hidróxidos de ferro e oxi-hidróxidos de ferro, todos estes compostos por Fe juntamente com O e/ou OH (Abreu, 2017; Borghi *et al.*, 2011; Godoi; Garcia; Ortiz, 2007; Rasoulzadeh *et al.*, 2019; Mondal *et al.*, 2010; Powell *et al.*, 2021; Shrimali *et al.*, 2016).

Na maioria dos compostos, o ferro está no estado trivalente; no entanto, três compostos — FeO, Fe(OH)₂ e Fe₃O₄ — contêm Fe(II) (Cornell; Schwertmann, 1996). Dentre os óxidos de ferro, a magnetita e a hematita têm ganhado bastante destaque na comunidade acadêmica (Abreu, 2017; Borghi *et al.*, 2011; Godoi; Garcia; Ortiz, 2007; Rasoulzadeh *et al.*, 2019; Mondal *et al.*, 2010; Powell *et al.*, 2021; Shrimali *et al.*, 2016).

A magnetita (Fe₃O₄) é um mineral ferrimagnético (Figura 7) e apresenta uma composição única, contendo ferro em dois estados de oxidação: Fe²⁺ e Fe³⁺. Este mineral é uma fonte significativa de minério de ferro e possui uma estrutura de espinélio invertida, na qual os íons de oxigênio (O²⁻) estão coordenados tanto a íons Fe²⁺ quanto a íons Fe³⁺

nos interstícios octaédricos, e a íons Fe^{3+} nos interstícios tetraédricos (Oliveira; Fabríz; Pereira, 2013). Os sítios octaédricos na estrutura da magnetita são ocupados aleatoriamente por quantidades aproximadamente iguais de átomos de ferro férrico (Fe^{3+}) e ferroso (Fe^{2+}), enquanto os sítios tetraédricos são ocupados exclusivamente pelos átomos menores de ferro férrico. A fórmula química da magnetita é $[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ (Nadoll *et al.*, 2014). Os interstícios octaédricos são os íons responsáveis pela magnetização de saturação ou pelo comportamento magnético do material (Oliveira; Fabríz; Pereira, 2013).

Figura 7 - Estrutura cristalina da magnetita



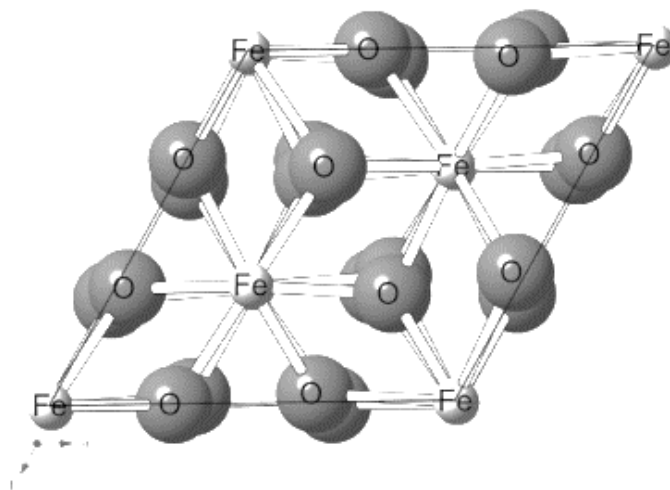
Fonte: Adaptado de Oliveira, Fabríz e pereira (2013).

A hematita, também chamada de óxido de ferro (III), é um dos minerais de ferro mais comuns e tem a fórmula química Fe_2O_3 . (Figura 8). A estrutura química da hematita é composta por átomos de ferro (Fe) e oxigênio (O) dispostos em uma rede cristalina (Shrimali *et al.*, 2016), caracterizada por lâminas de octaedros compartilhando arestas. Dois terços dos sítios octaédricos são ocupados por íons Fe^{3+} , enquanto o restante está organizado de forma regular, formando anéis hexagonais de octaedros (Oliveira; Fabríz; Pereira, 2013).

Os óxidos de Ferro, mesmo quando não estão presentes em grandes quantidades no solo, são considerados “grandes sumidouros” para muitos contaminantes orgânicos e inorgânicos, pois possuem superfícies altamente reativas. Além disso, esses óxidos hidratados são capazes de formar complexos superficiais fortes com muitos metais

e ligantes orgânicos. Ao contrário dos minerais de argila em camadas que são carregados principalmente negativamente devido à substituição isomórfica, os óxidos hidratados geralmente são anfotéricos e podem desenvolver uma carga superficial positiva ou negativa, dependendo do pH (Gu; Karthikeyan, 2005).

Figura 8 - Estrutura cristalina da hematita



Fonte: Adaptado de Oliveira, Fabríz e pereira (2013).

Portanto, esses minerais podem exercer uma profunda influência sobre o destino e o comportamento dos contaminantes no ambiente (Huang *et al.*, 1977). Além disso, materiais a base de ferro são considerados nanomateriais promissores, pois ganharam muita atenção pela persistência no tratamento de diversos contaminantes (Fang *et al.*, 2010).

Isso ocorre porque os compostos de ferro apresentam estrutura cristalina favorável à sua utilização como material adsorvente. Estes compostos apresentam espaços entre as camadas hidratadas e planos com cargas superficiais que tendem a atrair e fixar certos elementos carregados tanto positiva como negativamente (Morper, 1999). Onde o mecanismo de adsorção de óxidos de ferro em contaminantes orgânicos ocorre por meio de ligações de hidrogênio entre os grupamentos OH dos compostos orgânicos e as hidroxilas superficiais dos óxidos, enquanto que os metais pesados realizam troca iônica entre os íons metálicos e a superfície dos óxidos de ferro. Estas ligações/interações ocorrem até que os sítios funcionais da superfície estejam totalmente ocupados. Subsequentemente, os contaminantes podem difundir-se no adsorvente, para interações adicionais (Silva; Pineda; Bergamasco, 2014).

Diante disso, óxido de ferro, por sua vez, apresenta-se como promissor agente no tratamento de águas residuais, devido à possibilidade de oferecer as condições consideradas como necessárias. Este material apresenta baixo custo (quando na forma natural ou sintética), alta estabilidade, não apresenta toxicidade ao meio ambiente, tem alta capacidade de adsorção (devido a elevada razão entre área superficial e volume) e apresenta diversas formas de utilização, devido à possibilidade de recobrir sua superfície com polímeros ou moléculas. Além destas propriedades, a reutilização do óxido de ferro é facilitada devido à possibilidade de separação deste material, devido a suas propriedades magnéticas (Borghetti *et al.*, 2011; Arya; Philip, 2016).

As atuais aplicações de óxidos de ferro no tratamento de águas contaminadas podem ser divididas em duas classes: para adsorção ou imobilização de contaminantes e como fotocatalisador para converter contaminantes em compostos menos tóxicos. No entanto, deve-se salientar que muitas tecnologias utilizam ambas as funções (Fan *et al.*, 2012).

Diante disso, diversos estudos comprovam a adsorção de fármacos utilizando composto óxidos de ferro (natural, sintetizada ou provenientes de resíduos), como também sendo utilizado recobertas com outros materiais ou ainda recobrindo superfícies, provendo assim uma maior capacidade de adsorção do mesmo (Demirezen; Yildiz; Yilmaz, 2019; Godoi; Garcia; Ortiz, 2007; Jafari; Heidari; Rahmanian, 2018; Maichin; Freitas; Ortiz, 2013; Ortiz *et al.*, 2003; Rakshit *et al.*, 2013; Silva; Freitas; Ortiz, 2013).

Os óxidos de ferro nanoestruturados vêm sendo muito explorados para adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, particularmente para tratamento eficiente de grandes volumes de águas e separações rápidas por meio da utilização de campos magnéticos externos. Muitas pesquisas têm sido realizadas, demonstrando a eficiência de óxidos de ferro nessas aplicações (Sun *et al.*, 2007; Silva; Pineda; Bergamasco 2014; Qin *et al.*, 2016; Mao *et al.*, 2016; Rasoulzadeh *et al.*, 2019). Dessa forma, a modificação de superfícies, que pode ser obtida pela adição de uma camada superficial inorgânica ou de moléculas orgânicas, além de aprimorar a capacidade adsorvente, serve também para estabilizar as nanopartículas, assim como prevenir a oxidação e prover grupos funcionais específicos que podem ser seletivos para determinados contaminantes (Xu *et al.*, 2012).

Visando atingir essas particularidades, grande parte dos estudos relatados na literatura sobre óxidos de ferro como adsorventes utiliza magnetita, maghemita ou hematita recobertas com outros materiais ou ainda recobrindo superfícies, provendo

assim uma maior capacidade de adsorção dos mesmos (Ahmad; Kumar; Haseeb, 2012), tais como palha de trigo (Shao *et al.*, 2018), caroço de oliva (Jafari; Heidari; Rahmanian 2018), carbono (Mao *et al.*, 2016), quitosana (Rasoulzadeh *et al.*, 2019), íon citrato (Matos, 2016), carvão ativado (Gonçalves *et al.*, 2009), níquel (Weng *et al.*, 2014), argila (Arya; Philip, 2016; Shi; Zhang; Chen, 2011; Qin *et al.*, 2016), hidrotalcita (Silva; Pineda; Bergamasco, 2014).

Dessa forma, avanços na área de pesquisa dos óxidos de ferro nanoestruturados podem proporcionar oportunidades para o desenvolvimento de uma nova geração de sistemas de adsorção de alta capacidade, com fácil processo de separação e ciclos de reuso estendidos, gerando processos de despoluição mais eficientes e de baixo custo comparado aos métodos convencionais (Brar *et al.*, 2010).

Assim, o uso do resíduo siderúrgico, composto principalmente por magnetita e hematita, permitirá adsorver e remover o composto farmacêutico da água em um processo de adsorção de baixo custo, quando utilizado na sua forma natural ou modificado. A magnetita possui alta estrutura de poros e capacidade de adsorção, principalmente relacionadas à distribuição do tamanho dos poros, área de superfície e volume de poros, como também possui a possibilidade intercalar compostos para melhorar sua capacidade adsorptiva. Além disso, após o processo de adsorção, a magnetita saturada pode ser removida da solução usando uma simples separação magnética, facilitando assim sua remoção e reuso (Maichin; Freitas; Ortiz, 2013).

2.6 Resíduos siderúrgicos como fonte de magnetita e hematita

As usinas siderúrgicas desempenham um papel fundamental na fabricação e no tratamento do aço, que viabilizam o funcionamento da sociedade atual. O elemento essencial para esse processo é o ferro, que pode ser encontrado na natureza sob a forma de minerais, como a hematita e a magnetita (Costa, 2017). No entanto, um dos principais desafios para o setor industrial é a destinação dos resíduos gerados (Oliveira, 2014).

Para a obtenção do aço a partir do minério de ferro, existem rotas tecnológicas classificadas de acordo com o processo produtivo. Assim, as indústrias siderúrgicas podem ser divididas em dois tipos, de acordo com sua estrutura de produção: as usinas integradas e as semi-integradas (Figura 9) (Carvalho; Mesquita; Melo, 2015). Nas usinas integradas, as atividades de transformação do minério de ferro e de produção do aço são realizadas na mesma unidade industrial. A produção em usinas integradas é composta por

três etapas: a redução (produção de ferro), o refino (produção e resfriamento do aço) e a laminação (conformação mecânica dos produtos siderúrgicos destinados à comercialização). As usinas semi-integradas não incorporam a etapa de redução e são alimentadas principalmente com sucata ferrosa, mas também com ferro-gusa. Dessa forma, as usinas semi-integradas possuem apenas as fases de refino e laminação (Carvalho; Mesquita; Melo, 2015).

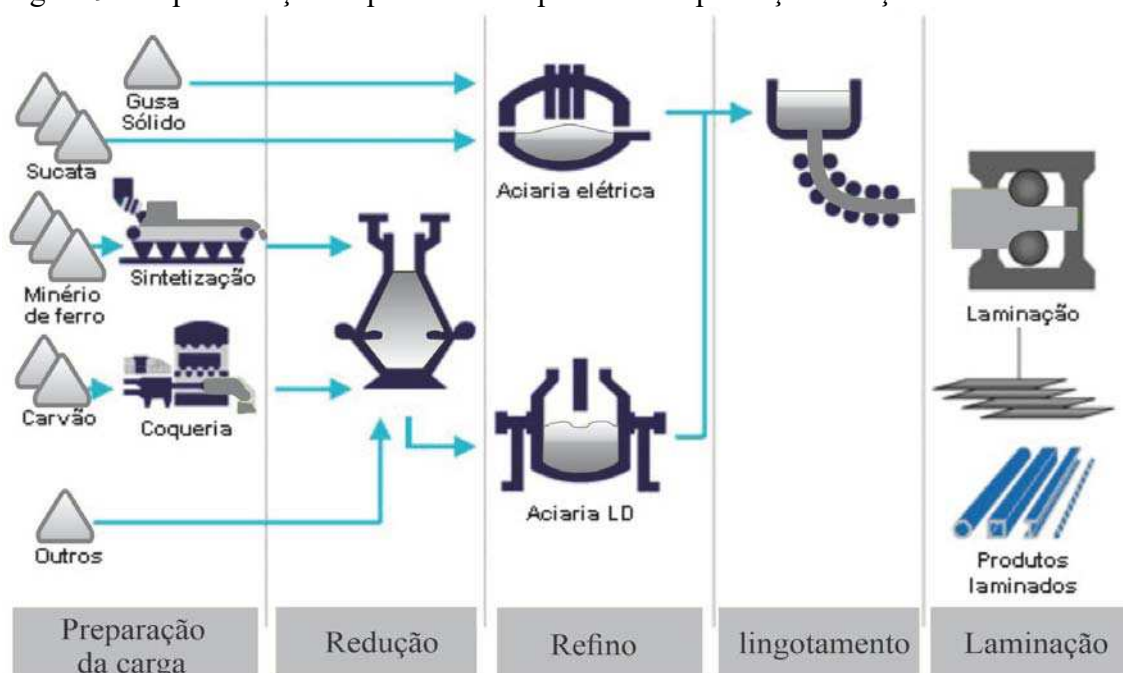
Antes de iniciar o processo de produção do aço, as cargas a serem utilizadas são preparadas para melhoria e economia do processo (Costa, 2017). Nas usinas integradas, o minério é transformado em sinter na sinterização, que é um processo de aglomeração a quente que consiste na formação de um bloco poroso, denominado sinter, formado a partir da fusão incipiente de uma carga constituída por finos de minério de ferro juntamente com finos de coque ou carvão vegetal e fundentes (CSP, 2022). Além disso, a coqueria desempenha um papel crucial no abastecimento contínuo de coque para o processo de sinterização. Na coqueria, o carvão mineral é destilado a altas temperaturas, na ausência de oxigênio, para produzir coque metalúrgico, um combustível essencial para o alto-forno. Esse coque é fundamental não apenas para a sinterização, mas também para a operação do alto-forno, onde atua como combustível e agente redutor, convertendo o minério de ferro em ferro-gusa.

No processo siderúrgico, o carvão exerce um papel importante na fabricação do aço, sendo o redutor químico do processo, associando-se ao oxigênio que se desprende do ferro, o que o libera quando atinge a temperatura de quase 1.500° Celsius (CSP, 2022). Essa remoção ocorre nos altos-fornos. O produto resultante dessa etapa é o ferro-gusa (liga de ferro e carbono), que ainda contém algumas impurezas, como fósforo, enxofre e sílica, que precisam ser removidas (IAB, 2022).

A etapa seguinte do processo é o refino. O ferro-gusa é levado para a aciaria, ainda em estado líquido, para ser transformado em aço, por meio da queima de impurezas e adições (IAB, 2022). Na aciaria, o ferro-gusa líquido recebido do alto-forno é direcionado para estações de pré-tratamento, onde ocorre a dessulfuração. Posteriormente, ele é carregado em conversores de oxigênio, onde é refinado e transformado em aço líquido (CSP, 2022). O refino do aço é realizado em fornos a oxigênio ou elétricos, como fornos convertidores. Após esse processo, o aço passa por uma segunda fase de refino, na qual sua composição química é ajustada de acordo com a necessidade e o uso que terá (IAB, 2022).

Finalmente, o lingotamento contínuo é a etapa responsável pela transformação do aço líquido em produtos semiacabados sólidos, como placas de alta qualidade, nas dimensões especificadas. Esse processo consiste na solidificação progressiva do aço líquido ao atravessar moldes refrigerados e câmaras de spray de água (CSP, 2022). Em seguida, ocorre a etapa de laminação, na qual os produtos semiacabados sólidos são processados por equipamentos chamados laminadores, transformando-os em uma ampla variedade de produtos siderúrgicos, cuja nomenclatura depende de sua forma e/ou composição química (IAB, 2022).

Figura 9 - Representação esquemática do processo de produção do aço



Fonte: Adaptado do Departamento de Estudos Econômicos (2022).

Diante desse processo produtivo, as indústrias siderúrgicas geram uma quantidade significativa de resíduos sólidos, com diferentes composições. Esses resíduos geralmente são descartados em aterros especiais, mas, após a implementação de leis de controle da poluição mais rigorosas, a reciclagem passou a ser vista como um caminho alternativo (Costa, 2017). Atualmente, tramita no CONAMA o Processo nº 02000.001696/2020-79, que contém uma proposta de resolução que "estabelece critérios para valorizar e promover o uso de produtos siderúrgicos como matéria-prima ou insumo em processos ou atividades, e dá outras providências". Essa resolução estabelece critérios para promover os resíduos resultantes da produção de aço como coprodutos para utilização em outros processos ou atividades, próprios ou de terceiros.

Sabe-se que os resíduos siderúrgicos são constituídos basicamente de óxidos de ferro. Os resíduos sólidos ricos em ferro podem ser utilizados para o tratamento de efluentes e remediação de ambientes contaminados (Amorim, 2010). Além disso, segundo o Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS, 2017), os resíduos gerados podem ser parcialmente reaproveitados como fonte de energia na siderurgia ou aplicados em outros setores, como na construção civil, dependendo de sua composição.

Encontrar aplicações para rejeitos industriais, em vez de descartá-los, vem ganhando importância no atual modelo de gerenciamento ecológico das empresas. As companhias siderúrgicas, em especial, enfrentam dificuldades para manejar a grande quantidade de resíduos de diferentes composições gerada pelo processo de fabricação de aço. O descarte desses resíduos acarreta um enorme gasto energético para o transporte do material e o controle de áreas adequadas para depósito, além de sofrer crescente pressão social para sua diminuição e, futuramente, total eliminação do processo (de Paula *et al.*, 2013a). Portanto, esses resíduos são suscetíveis à reciclagem e têm despertado o interesse de pesquisadores para sua aplicação em processos ambientais. (Amorim, 2010; Costa, 2017; Godoi; Garcia; Ortiz, 2007; Nascimento *et al.*, 2010; Oliveira, 2014; Ortiz; Pires; Bressiani, 2002; Santos, 2013; Sobral *et al.*, 2011; Yi *et al.*, 2019). Por essas razões e pela quantidade expressiva gerada, o desenvolvimento de novos usos ambientalmente e economicamente adequados é de considerável interesse. A utilização desses resíduos como fonte de ferro (magnetita/hematita) para promover o tratamento de efluentes pode tornar-se uma importante opção para sua reutilização (Costa, 2017). Além disso, minerais compostos predominantemente por óxidos de ferro também demonstraram ser adsorventes eficazes para a remoção de diversos contaminantes, incluindo compostos orgânicos, como os fármacos (Arya; Philip, 2016; Liu *et al.*, 2020; Jalal *et al.*, 2019; Mao *et al.*, 2016; Jafari; Heidari; Rahmadian, 2018).

Portanto, dadas as vantagens do uso da adsorção para a remoção de fármacos e a ampla distribuição da contaminação por fármacos em ambientes aquáticos, é de grande importância identificar e avaliar fontes sustentáveis de materiais adsorventes viáveis para essa finalidade. Com base nessa premissa, esforços de pesquisa anteriores identificaram o resíduo siderúrgico como um adsorvente eficaz para diversos contaminantes (Amorim, 2010; Godoi; Garcia; Ortiz, 2007; Amorim, 2007; Dos Santos *et al.*, 2015; Rioja, 2009; Yi *et al.*, 2019). Esses achados sugerem o potencial do resíduo de siderúrgico no desenvolvimento de soluções sustentáveis para a remoção de fármacos.

2.7 Adsorção princípios e aplicações

Os fenômenos de adsorção são conhecidos pela humanidade há muito tempo e têm sido cada vez mais utilizados para realizar processos de separação e purificação (Do, 1998). A separação pode ser definida como um processo que transforma uma mistura de substâncias em dois ou mais produtos com diferentes composições. O agente de separação de massa na adsorção é o adsorvente. Conseqüentemente, o desempenho de qualquer separação por adsorção ou processo de purificação é diretamente determinado pela qualidade do adsorvente utilizado (Yang, 2003).

A adsorção consiste na capacidade de determinados sólidos de agregarem, em sua superfície, substâncias ou moléculas presentes em fluidos (líquidos ou gasosos), possibilitando a separação dos componentes da solução (Ruthven, 1938). O material adsorvido é denominado adsorvato ou adsorbato, e o material sobre o qual o soluto (adsortivo) é depositado é chamado de adsorvente ou adsorbente. O processo de adsorção possui várias características vantajosas, como facilidade de operação e manutenção, destacando-se pelo alto grau de recuperação a partir de soluções extremamente diluídas (Gomide, 1988). Devido a essas vantagens, a adsorção tem grande potencial para desempenhar um papel fundamental no desenvolvimento de muitas tecnologias ambientais (Yang, 2003), sendo amplamente aplicada em diversos processos industriais.

Na indústria, a adsorção já se tornou uma ferramenta-chave de separação, sendo amplamente utilizada em diversos segmentos, como a indústria alimentícia, de bebidas, química, petroquímica e farmacêutica. Esses setores abrangem processos como a dessalinização da água, a clarificação de gordura e óleo (Rouquerol; Rouquerol; Sing, 1999; Moreno-Castilla, 2004), a desumidificação de gases, a recuperação de vapores de solventes, a remoção da umidade da gasolina, o branqueamento de soluções de açúcar e óleos vegetais e minerais, a recuperação de vitaminas e a separação de gases raros, como xenônio e criptônio, entre outros. Na indústria, o processo de adsorção normalmente é realizado em colunas de leito fixo recheadas com partículas adsorventes altamente porosas. O alto poder de separação da cromatografia, que é alcançado em uma coluna, é uma vantagem única da adsorção em comparação com outros processos de separação. Assim, a adsorção é ideal para aplicações de purificação, bem como para separações complexas. Em parte, devido a essa vantagem única, a adsorção está bem estabelecida para desempenhar um papel crucial no desenvolvimento de muitas tecnologias futuras de energia e meio ambiente (Yang, 2003).

Com relação as aplicações ambientais a adsorção é bastante investigada como tecnologia para controle da poluição sendo aplicada no tratamento de água e efluentes para remoção de compostos orgânicos e inorgânicos. Entre as aplicações mais recorrentes estão a remoção de metais pesados (de Moraes França *et al.*, 2021), cianeto (Mondal *et al.*, 2019), corantes (Hong *et al.*, 2009; Postai *et al.*, 2016), fármacos (Gupta; Garg, 2019; Lu *et al.*, 2020a; Sotelo *et al.*, 2012; Sotelo *et al.*, 2014), ânions (Duarte *et al.*, 2019).

A separação adsortiva é obtida por três mecanismos principais: efeito estérico, cinético ou de equilíbrio. No mecanismo estérico, o tamanho dos poros do adsorvente é decisivo para o processo, permitindo que apenas moléculas de tamanho e formato específicos se difundam no adsorvente, enquanto outras são excluídas, sendo menos propensas à adsorção. No mecanismo cinético, a separação é alcançada com base nas diferentes taxas de difusão das moléculas, onde as moléculas que se difundem mais rapidamente têm maior probabilidade de serem adsorvidas e eluídas mais rapidamente do que as moléculas que se difundem mais lentamente. Para a separação de equilíbrio, a escolha do adsorvente deve ser feita com base nas propriedades da molécula alvo (como polarizabilidade, suscetibilidade magnética, momento dipolar permanente e momento quadrupolar), de modo que ela seja preferencialmente adsorvida em relação a outros compostos (Do, 1998).

O processo de adsorção pode ser classificado como adsorção física ou química, dependendo das forças envolvidas na interação entre o adsorvato e o adsorvente, bem como do valor da energia envolvida no fenômeno (Amorim, 2010). As forças de fisissorção, responsáveis pela condensação de vapores e pelos desvios do comportamento ideal dos gases, são aquelas que predominam na adsorção física. Já as interações de quimissorção envolvem a formação de compostos químicos (Rouquerol; Rouquerol; Sing, 1999).

Na adsorção física ou fisissorção, as interações eletrostáticas são fracas, incluindo forças de London, forças dipolo-dipolo e interações de Van der Waals, nas quais as ligações podem ser facilmente quebradas devido à sua fragilidade, sendo semelhantes às forças de coesão molecular (Al-Ghouti, Da'ana, 2020). Essas interações, embora de longo alcance, são fracas (Ruthven, 1938), tornando a adsorção física ideal para processos de purificação e separação, já que se trata de um processo reversível, permitindo a recuperação dos componentes adsorvidos (Oliveira, 2004).

Dessa forma, quase todos os processos de separação adsortiva dependem da adsorção física, em vez da quimissorção (Ruthven, 1938). A adsorção química, por sua

vez, envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química que cria novas ligações químicas (Nascimento *et al.*, 2020). Essas ligações alteram a composição química das espécies adsorvidas, tornando o processo irreversível (Amorim, 2010; Gomide, 1988).

Na quimissorção, forma-se uma monocamada de adsorvato sobre o adsorvente, enquanto na fisissorção, ocorre a formação de multicamadas de adsorvato. A fisissorção possui baixa entalpia e ocorre em temperaturas abaixo do ponto de ebulição do adsorvato, sendo um processo reversível. Já a quimissorção tem alta entalpia, pode ocorrer em qualquer temperatura e é irreversível (Singh, Kaushal, 2017). Por essas razões, apenas a adsorção física é mais indicada para operações contínuas em estágios de adsorção/dessorção (Ruthven, 1938). As características distintivas mais importantes entre quimissorção e fisissorção podem ser resumidas da seguinte forma segundo Rouqueirol *et al.*, 1999:

- a) A fisissorção é um fenômeno geral com um grau relativamente baixo de especificidade, enquanto a quimissorção é dependente da reatividade do adsorvente e do adsorvato.
- b) As moléculas quimisorvidas estão ligadas a partes reativas da superfície e a adsorção está necessariamente confinado a uma monocamada. Em altas pressões relativas, a fisissorção geralmente ocorre como multicamadas.
- c) Uma molécula fisissorvida mantém sua identidade e na dessorção retorna ao fluido fase em sua forma original. Se uma molécula adsorvida quimicamente sofre reação ou dissociação, ele perde sua identidade e não pode ser recuperado por dessorção.
- d) A energia de quimissorção é da mesma ordem de magnitude que a mudança de energia em uma reação química comparável. A fisissorção é sempre exotérmica, mas a energia envolvida geralmente é comparável a uma energia de condensação. No entanto, é consideravelmente melhorada quando a fisissorção ocorre em poros estreitos.
- e) Uma energia de ativação está frequentemente envolvida na quimissorção e em baixa temperatura o sistema pode não ter energia térmica suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico. Na fisissorção o equilíbrio geralmente é atingido rapidamente

2.7.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química (Nascimento *et al.*, 2020). Onde nessa interação vários fatores afetam a extensão em que um determinado composto será adsorvido por um determinado adsorvente (Cooney, 1998). A compreensão desses fatores é crucial para otimizar processos de adsorção em diferentes aplicações, como tratamento de água, purificação de ar, processos industriais e separação de componentes. Cada sistema de adsorção é único, e é importante considerar esses fatores durante o projeto e a operação dos processos de adsorção. A seguir são descritos alguns fatores:

2.7.1.1 Área superficial

Já que a adsorção é um fenômeno de superfície, quanto maior a área superficial maior será a capacidade de adsorção. A área superficial é composta por sítios de adsorção, que são locais específicos onde as moléculas adsorvidas podem se ligar ao material. Quanto mais sítios de adsorção disponíveis, maior será a capacidade de adsorção (Nascimento *et al.*, 2020). Materiais adsorventes com uma área superficial maior têm mais sítios de adsorção disponíveis. Isso significa que mais partículas de uma substância podem ser retidas na superfície do material, resultando em uma maior capacidade de adsorção (Thomas; Crittenden, 1998).

2.7.1.2 Temperatura

A variação da temperatura da solução pode ter um impacto significativo no processo de adsorção, e essa relação pode variar dependendo das características específicas do sistema e dos materiais envolvidos. Isso ocorre, pois, a variação de temperatura afeta consideravelmente a constante de velocidade de adsorção (Nascimento *et al.*, 2020).

A temperatura está diretamente relacionada à energia de ativação necessária para que as moléculas ou íons se movam e se adsorvam na superfície do material adsorvente. Aumentar a temperatura pode diminuir a energia de ativação, facilitando a adsorção. Além disso, o aumento da temperatura acelera as reações químicas e, portanto, pode aumentar a taxa de adsorção. Isso pode ser benéfico em processos onde uma

adsorção rápida é desejada, elevando dessa forma a taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (Cooney, 1998). Em contrapartida, a elevação da temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Desta forma, a alteração na temperatura conduz a uma mudança na capacidade de adsorção. Favorecendo dessa forma o processo de dessorção (Khattri; Singh, 2000).

2.7.1.3 pH

A variação do pH durante o processo de adsorção pode depender de vários fatores, incluindo as propriedades químicas dos compostos envolvidos, a natureza do material adsorvente e as condições específicas do sistema (Apeel; Ma; Rhuel, 2003). O valor do pH em determinadas situações pode modificar a carga superficial do adsorvente, como influenciar no grau de ionização da molécula de adsorvato e no grau de dissociação de grupos funcionais sobre os sítios ativos do adsorvente, influenciando dessa forma na capacidade de remoção das espécies em solução (Oliveira; Coelho; Melo, 2018).

2.7.1.4 Propriedades físico-químicas do adsorvente

A natureza físico-química do adsorvente é crucial para viabilidade do processo adsorptivo, visto a capacidade e a taxa de adsorção são influenciadas pela área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor, são de grande importância e influenciam a capacidade e a velocidade de adsorção (Nascimento *et al.*, 2020).

Para ser tecnicamente eficaz em um processo de separação comercial um material adsorvente deve ter um alto volume interno que seja acessível aos componentes que estão sendo removidos do fluido. Esse sólido altamente poroso pode ser carbonoso ou inorgânico por natureza, sintético ou de ocorrência natural e, em certas circunstâncias, pode ter verdadeiras propriedades de peneiramento molecular. O adsorvente também deve ter boas propriedades mecânicas como força e resistência ao atrito e deve ter boas propriedades cinéticas, ou seja, deve ser capaz de transferir moléculas adsorventes rapidamente para os locais de adsorção. Na maioria das aplicações, o adsorvente deve ser regenerado após o uso e, portanto, é desejável que a regeneração possa ser realizada de

forma eficiente e sem danos às propriedades mecânicas e adsorptivas. As matérias-primas e métodos para a produção de adsorventes devem, em última análise, ser baratos para a adsorção competir com sucesso em termos econômicos com processos de separação alternativos (Thomas; Crittenden, 1998).

2.7.1.5 Propriedades físico-químicas adsorvato

São diversas as características físico-químicas do adsorvato que podem influenciar no processo de adsorção. A natureza do solvente, pois de acordo com as suas características ele pode competir com a superfície do adsorvente na atração do soluto. Dessa forma a adsorção de um composto orgânico em um solvente orgânico é muito menor do que sua adsorção em uma solução aquosa (Cooney *et al.*, 1998). O tamanho da espécie é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intrapartícula (Nascimento *et al.*, 2020). A solubilidade de um composto em sólidas aquosas, visto que esse fato reflete o grau de atração do soluto pelo solvente, e estão relacionados diretamente com a polaridade. Por exemplo, a água, sendo um solvente muito polar, tem uma grande afinidade (e, portanto, solubilidade) para os solutos polares. Isso significa que a água tenderá a reter um soluto polar e evitar que ele seja ligado à superfície do carbono. Assim, quanto mais "orgânico" o soluto (isto é, não polar, de menor solubilidade em água), melhor será a adsorção (Cooney *et al.*, 1998).

2.7.2 Equilíbrio da adsorção

O equilíbrio de adsorção é fundamental para se adquirir informações acerca de um projeto e análise de um processo de separação por adsorção (Ronaldo *et al.*, 2020). Os dados de equilíbrio são ilustrados na forma de isotermas, que são diagramas que descrevem o desempenho de equilíbrio dos adsorventes quando a temperatura é constante. O qual vai depende das espécies adsorvidas, adsorvato, adsorvente e várias propriedades físicas da solução, incluindo pH, força iônica e temperatura (Al-Ghouti; Da'ana, 2020).

Geralmente, as isotermas de adsorção são estabelecidas quando ocorre um contato entre o adsorvato e o adsorvente por tempo suficiente, em que a concentração da interface fica em equilíbrio dinâmico com a concentração de adsorvato existente na solução (Al-Ghouti; Da'ana, 2020). Ou seja, nesse estado de equilíbrio a taxa na qual as moléculas estão sendo adsorvidas na superfície é igual à taxa na qual as moléculas estão

deixando a superfície (Cooney *et al.*, 1998). Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada (Ronaldo *et al.*, 2020).

Assim a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa do adsorvente (q_e) é expressa através da Equação 1 e a porcentagem na Equação 2.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \cdot V \quad (1)$$

em que C_i é a concentração inicial de adsorvato (mg L^{-1}); C_e é concentração final de adsorvato ou concentração de equilíbrio (mg L^{-1}); V é o volume utilizado de amostra (L^{-1}); m é a massa do material adsorvente (g).

$$R (\%) = 100 \cdot \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \quad (2)$$

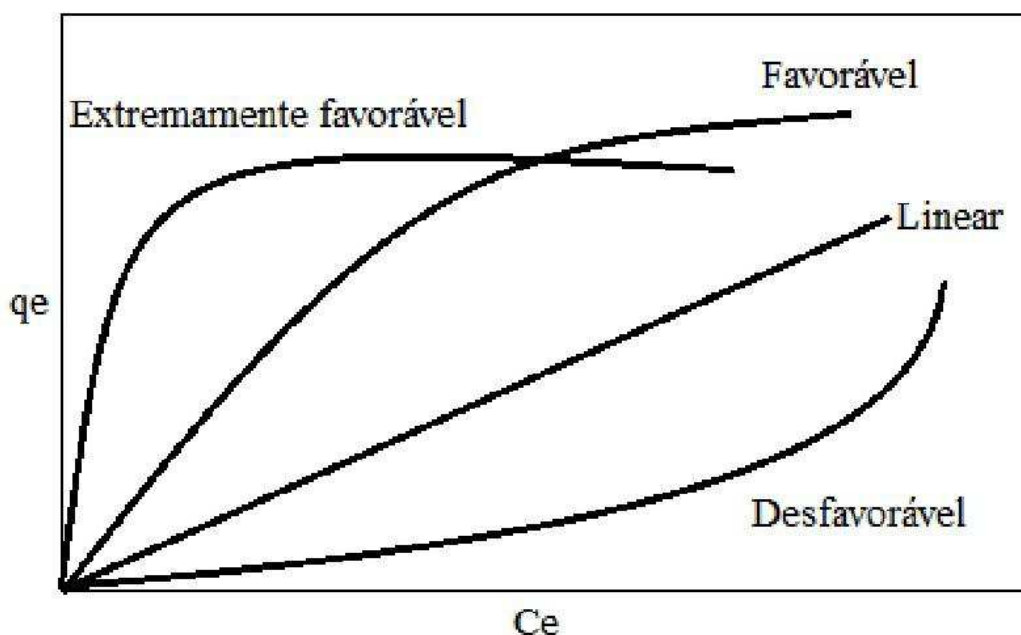
A grande importância das isotermas de adsorção em materiais porosos está na sua capacidade de fornecer informações cruciais de equilíbrio, essenciais em diversos campos industriais, como armazenamento de gás, captura de CO_2 , separação química, catálise e outros (Al-Ghouti; Da'ana, 2020).

A maioria das isotermas de adsorção são aplicadas em ambos os sistemas de equilíbrio gás-sólido e líquido-líquido. Várias equações isotérmicas para adsorção na interface sólido-líquido, especialmente equações relacionadas à adsorção de soluções diluídas, são derivadas da descrição teórica de gases individuais e suas misturas em superfícies sólidas. As equações de isotérmicas que lidam com a adsorção física de gases fornecem as propriedades mais importantes dos adsorventes, incluindo volume de poros, tamanho de poros ou distribuição de energia, área superficial específica e capacidades dos adsorventes. Dessa forma, as curvas específicas das isotermas podem ser interpretadas para obter informações associadas às interações entre materiais adsorventes e contaminantes, otimização do mecanismo de adsorção e projeto eficaz dos sistemas de adsorção (Saadi *et al.*, 2015).

As isotermas de adsorção apresentam-se de várias formas que refletem o comportamento do mecanismo de adsorção e as formas mais comuns de isotermas estão representadas na Figura 10. A interpretação da isoterma é muito relevante para a compreensão do processo de adsorção. A isoterma linear indica que a quantidade de

adsorvato retido por massa de adsorvente é equivalente à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluída. A isoterma favorável indica que a quantidade do adsorvato retido pela massa do adsorvente é considerado alta em relação a baixa concentração do adsorvato em equilíbrio (Moreira, 2008). Enquanto as isotermas côncavas são consideradas desfavoráveis, pois altas concentrações de fluido são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido (Aquino, 2015).

Figura 10 - Formas possíveis de isotermas de adsorção



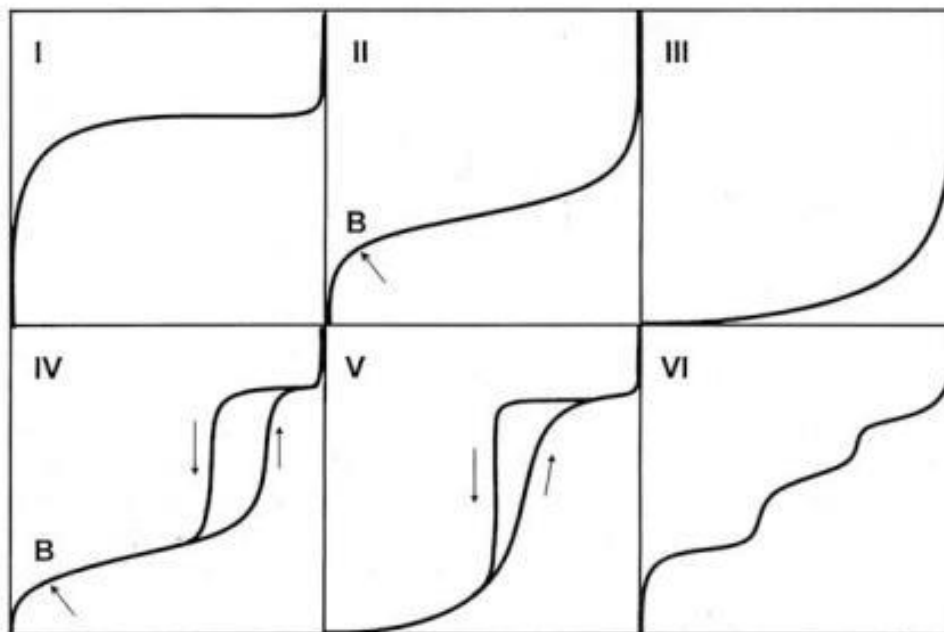
Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.*, (2020).

Segundo a IUPAC (1985), as isotermas de fisissorção podem ser classificadas em seis tipos característicos, e estão apresentados na Figura 11. Uma propriedade inerente das isotermas do tipo I é que a adsorção é limitada à completação de uma única monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente. As isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos cujos tamanhos de poros não são muito maiores que o diâmetro molecular do adsorvato (Thomas; Crittenden, 1998). Na isoterma Tipo II os sólidos são não-porosos ou macroporosos, onde a adsorção ocorre em monocamada e multicamada. O ponto B demonstra o estágio em que a monocamada está completa e inicia-se a sorção multicamada (IUPAC, 1985), esse tipo de isoterma não apresentam um limite de saturação (Thomas; Crittenden, 1998). As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação

entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa (Teixeira; Coutinho; Gomes, 2001).

A isoterma do tipo IV, cuja região inicial está intimamente relacionada com a isoterma Tipo do II, tende a se estabilizar em altas pressões relativas. Essa isoterma apresenta um loop de histerese, cujo ramo inferior representa as medições obtidas pela adição progressiva do gás adsorvente, e o ramo superior pela retirada progressiva. O loop de histerese geralmente está associado ao enchimento e esvaziamento dos mesoporos por capilaridade (Rouquerol; Rouquerol; Sing, 1999). A isoterma do tipo do V está relacionada com a isoterma do tipo III, pois em ambas as interações entre adsorvato e adsorvente são muito fracas; a isoterma do tipo IV e V são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos (Webb; Orr, 1997). A isoterma do tipo VI, ou isoterma escalonada, também é relativamente rara e está associada à adsorção camada por camada em uma superfície altamente uniforme. A nitidez dos degraus depende do sistema e da temperatura (Rouquerol; Rouquerol; Sing, 1999).

Figura 11 - Classificação das Isothermas



Fonte: Adaptador de IUPAC (1985).

A isoterma de adsorção descreve e prevê a quantidade de material adsorvido em função da pressão (ou concentração) a uma temperatura constante. Esforços notáveis foram feitos para modelar as isothermas de adsorção na última década e os esforços continuarão a descobrir seus aspectos desconhecidos (Majd *et al.*, 2022). A modelagem

dos dados usando isothermas de adsorção e modelos matemáticos apropriados desempenha um papel crucial na interpretação dos resultados e na aplicação prática dos processos de adsorção (Rupam *et al.*, 2022; Dubey; Rao, 2012).

2.7.2.1 Isotherma de Langmuir

Em 1918 Langmuir propôs um modelo isotérmico de adsorção que foi originalmente desenvolvido para descrever a adsorção de gás em carvão ativado (Al-Ghouti; Da'ana, 2020). A isotérmica de Langmuir foi formulada com base em um equilíbrio dinâmico entre a fase adsorvida e a fase gasosa ou vapor. Sugerindo que a taxa de dessorção da superfície é diretamente proporcional à cobertura fracionária da superfície θ , e que as taxas de adsorção e dessorção são iguais no equilíbrio (Thomas; Crittenden, 1998).

É uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção, podendo ser aplicada tanto para sistemas em fase gasosa como em fase líquida. O modelo isotérmico de Langmuir assume os seguintes contextos: (i) a adsorção ocorre igualmente em todos os sítios do sólido; (ii) entre as moléculas adsorvidas não existe interação; (iii) toda adsorção segue o mesmo mecanismo e cada adsorvente complexo tem a mesma estrutura; (iv) é eficaz para a adsorção em monocamada, na superfície que apresenta um número finito de sítios idênticos de adsorção. (Nascimento *et al.*, 2020; Ruthven, 1984).

As expressões matemáticas de Langmuir podem verificadas por modelos lineares e não lineares expressas pela Equação 3 e Equação 4 respectivamente:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

em que q_e (mg g⁻¹) indica a quantidade de adsorvato adsorvida e C_e (mg L⁻¹) a concentração do adsorvato no equilíbrio; q_{max} (mg g⁻¹) é a quantidade máxima de adsorvato adsorvida; K_L (L mg⁻¹) é a constante de Langmuir e está associado à adsorvidade do adsorvato (Majd *et al.*, 2022).

Segundo Nascimento *et al.*, (2020), a característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser demonstrada por R_L (Equação 5), uma constante adimensional atribuída como fator de separação ou parâmetro de equilíbrio para prever se um sistema de adsorção é favorável ou desfavorável. O R_L é encontrado utilizando a seguinte forma:

$$R_L = \frac{1}{1+KLC_0} \quad (5)$$

em que C_0 é a concentração inicial (mg. L^{-1}). O valor de R_L , indica a forma da isoterma, de acordo com Tabela 1.

Tabela 1 - Fator de separação e tipo de isoterma

Fator de Separação (R_L)	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.*, (2020).

2.7.2.2 Isoterma de Freundlich

A equação do modelo isotérmico de Freundlich é uma equação empírica, que pode ser aplicado a sistemas não ideais (Nascimento *et al.*, 2020). As premissas para este modelo consistem em (i) adsorção multicamada, (ii) distribuição não uniforme de calor e afinidade de adsorção e (iii) superfície heterogênea (Yousef; Qiblawey; El-Naas, 2020).

Assim, adsorventes que seguem a equação isotérmica de Freundlich são assumidos como tendo uma superfície heterogênea consistindo de sítios com diferentes potenciais de adsorção (Poupoulos; Inglezakis, 2006). Esse modelo indica que a energia de adsorção decresce logaritmicamente a partir que a superfície do adsorvente é coberto pelo soluto, demonstrando a existência de múltiplas camadas, diferentemente da equação de Langmuir (Girish, 2017). Esta equação possibilita analisar que não há limite para a capacidade de adsorção. Assim a quantidade sorvida se eleva ao infinito, isso ocorre quando a concentração da solução aumenta. Portanto, a massa do adsorvato é diretamente proporcional a sua concentração (Ehiomogue; Ahuchaogu; Ahaneku, 2022; Majd *et al.*, 2022).

Este modelo isotérmico tem formas linearizadas (Equação 6) e não linearizadas (Equação 7) de sua equação e seus parâmetros podem ser encontrados quando $\log q_e$ é plotado vs. $\log C_e$ produzindo uma linha reta com $1/n$ como a inclinação e $\log(K_F)$ como um intercepto.

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

$$q = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

em que Q_e informa a quantidade adsorvida no equilíbrio em mg.g^{-1} ; K_F representa a constante de Freundlich em $(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$; e C_e é a concentração do soluto em equilíbrio, dada em mg.L^{-1} . Já o $1/n$ é a intensidade de sorção, ou heterogeneidade de superfície indicando a distribuição relativa de energia e a heterogeneidade dos sítios de adsorvato.

Dessa forma o valor do expoente $1/n$ indica se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de $1/n$ no intervalo $0 < 1/n < 1$ indicam condições de sorção favorável, quando $1/n$ é maior que 1, o processo de adsorção é desfavorável, e é irreversível quando $1/n = 1$. A irreversibilidade da isoterma pode ser atribuída ao fato de que a pressão ou concentração deve diminuir extremamente para baixo valor antes da dessorção de moléculas de adsorvato da superfície (Al-Ghouti; Da'ana, 2020).

2.7.2.3 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips é um modelo híbrido, formado pela combinação das isotermas de Freundlich e Langmuir (Majd *et al.*, 2022). Esses dois modelos aparecem dependendo da concentração de adsorvato. Em altas concentrações de adsorvato, o modelo prevê adsorção monocamada (isoterma de Langmuir), onde em baixas concentrações de adsorvato, o modelo segue a isoterma de Freundlich (Yousef; Qiblawey; El-Naas, 2020).

O modelo isotérmico de Sips não segue a lei de Henry devido à redução ao modelo de Freundlich quando a concentração de adsorvato é baixa. Da mesma forma, para o modelo de Freundlich, as mesmas desvantagens são compartilhadas com o modelo

de Sips, pois nem Freundlich nem o modelo de Sips fornecem o limite correto da lei de Henry quando a pressão é baixa (Al-Ghouti; Da'ana 2020).

Geralmente, as condições de operação do sistema, como pH, concentração e temperatura governam os parâmetros do modelo Sips. As formas lineares (Equação 8) e não lineares (Equação 9) deste modelo isotérmico podem ser expressas da seguinte forma, respectivamente (Sips, 1948):

$$\beta_s \ln(C_e) = \left(\frac{K_s}{q_e}\right) + \ln(a_s) \quad (8)$$

$$q_e = \frac{q_{m,sp} K_{sp} C_e^{n_{sp}}}{1 + K_{sp} C_e^{n_{sp}}} \quad (9)$$

Nesta equação, q_m , SP , K_{SP} e n_{SP} são a capacidade máxima de adsorção, as constantes isotérmicas de Sips e o expoente isotérmico de Sips, respectivamente. As constantes Sips são obtidas dos dados isotérmicos de componentes individuais. Na concentração mais baixa do contaminante para o valor n de 0, o modelo se aproxima da isoterma de Freundlich. Para maior concentração de adsorvato para valor de n próximo de 1, o modelo pode ser modificado para isoterma de Langmuir (Majd *et al.*, 2022).

2.7.2.4 Isoterma de Temkin

Este modelo isotérmico leva em consideração a interação entre o adsorvente e o adsorvato, ignorando os valores de concentração extremamente grandes e baixos (Ehiomogue; Ahuchaogu; Ahaneku, 2022). Este modelo assume que o calor de adsorção (ΔH_{ads}) em função da temperatura de todas as moléculas existentes na camada declina linearmente ao invés de logaritmicamente, devido ao aumento da cobertura da superfície (Al-Ghouti; Da'ana, 2020).

A adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme das energias de ligação, até uma energia de ligação máxima. A equação de Temkin é melhor para prever o equilíbrio da fase gasosa do que o equilíbrio da fase líquida (Saadi *et al.*, 2015).

Da mesma forma, para os modelos isotérmicos mencionados acima, o modelo Temkin possui características não lineares e lineares (Equação 10 e Equação 11).

$$q_e = \frac{RT}{\beta_T} \ln(K_T C_e) \quad (10)$$

$$q_e = \frac{RT}{\beta_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{\beta_T}\right) \ln C_e \quad (11)$$

Nesta equação, β_T (J mol⁻¹) e K_T (mg g⁻¹) são constantes da isoterma de Temkin.

2.7.2.5 *Isoterma de Dubinin-Radushkevich*

O modelo de isoterma de adsorção Dubinin-Radushkevich (D-R) é utilizado para descrever o mecanismo de adsorção com uma distribuição de energia Gaussiana em superfícies heterogêneas. Ele assumi que a adsorção ocorre em multicamadas envolvendo forças de Van der Waals. Sendo frequentemente usado para distinguir entre a adsorção física e a adsorção química (Hu; Zhang, 2019; Shin; Kim, 2016; Al-Ghouti; Da'ana, 2020) .

Um diferencial característica da isotérmica de Dubinin-Radushkevich é o fato de que depende da temperatura; portanto, quando os dados de adsorção em diferentes temperaturas são plotadas em função do logaritmo da quantidade adsorvida versus o quadrado da energia potencial, todos dados adequados podem ser obtidos (Ayawei; Ebelegi; Wankasi, 2017).

A isoterma de Dubinin-Radushkevich é expressa nas Equação 12, Equação 13 e Equação 14, respectivamente.

$$q_e = q_m \cdot \exp \left\{ -\beta_{DR} \left[RT \cdot \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \right]^2 \right\} \quad (12)$$

$$\epsilon = RT \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (13)$$

$$E = (2K_{DR})^{-0.5} \quad (14)$$

onde ϵ é o potencial de Polanyi, β é a constante de Dubinin-Radushkevich, R é a constante dos gases (8,31 Jmol⁻¹ k⁻¹), T é a temperatura absoluta, e E é a energia média de adsorção.

2.7.2.6 *Isoterma de Toth*

O modelo isotérmico de Toth é uma forma empírica modificada da equação de Langmuir, projetada para reduzir o erro entre os valores experimentais e previstos. Este modelo é particularmente útil para descrever sistemas de adsorção heterogêneos, adequando-se tanto a baixas quanto a altas concentrações de adsorbato. A correlação desta isoterma pressupõe uma distribuição de energia quase gaussiana assimétrica, onde a maioria dos sítios de adsorção possui energia inferior ao valor médio ou ao pico (Al-Ghouti; Da'ana, 2020).

O modelo é usado principalmente para sistemas gasosos com baixa e alta faixa de concentração de substratos em superfícies heterogêneas, enquanto outros modelos como Freundlich e Sips apresentam limitações em altas e baixas pressões (Majd *et al.*, 2022). O modelo Toth é descrito pela Equação 15.

$$q_e = \frac{q_{max} K_T C_e}{[1 + (K_T C_e)^{nT}]^{1/nT}} \quad (15)$$

Onde K_T é a constante da isoterma de Toth (mg/g) e nT é a constante da isoterma de Toth (mg/g). É claro que, quando $n=1$, essa equação se reduz à equação da isoterma de Langmuir. Portanto, o parâmetro n caracteriza a heterogeneidade do sistema de adsorção, e se ele se desvia mais de 1, então o sistema é dito como heterogêneo (Ayawei; Ebelegi; Wankasi 2017).

2.7.3 *Cinética da adsorção*

A cinética de adsorção reflete a evolução do processo de adsorção ao longo do tempo. No tratamento de água, o processo de adsorção é intimamente dependente de outros parâmetros experimentais, como pH, força iônica, temperatura, concentração de soluto, dose de adsorvente, textura dos adsorventes, fatores esses que afetam a cinética de adsorção de um adsorbato sobre qualquer adsorvente. Portanto, o tempo de contato em que o processo de adsorção se aproxima de um verdadeiro equilíbrio deve ser determinado de acordo com esses parâmetros (Moussout *et al.*, 2018).

A cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos (Nascimento *et al.*, 2020). Primeiro, a transferência de massa externa do adsorbato da

solução para a superfície externa do adsorvente, seguida pela difusão interna do adsorvato para os sítios de sorção e, finalmente, a própria sorção. Alguns modelos são baseados no fato de que a sorção é a etapa limitante da velocidade no processo de adsorção, outros supõem que a difusão é a etapa limitante da velocidade. Assim, o ajuste aos modelos permite a elucidação do mecanismo de adsorção (Largitte; Pasquier, 2016).

Em sistemas de adsorção em batelada, vários modelos descrevendo a difusão de solutos na superfície e nos poros do adsorvente, foram desenvolvidos (modelo de difusão em filme, modelo de difusão intra-particular, modelo de difusão extra-particular, modelo de difusão em poros, por exemplo), para explicar a cinética de adsorção. No entanto, os modelos pseudo primeira-ordem (PPO), pseudo segunda-ordem (PSO) têm sido amplamente utilizados para descrever a taxa de adsorção em interações líquido-sólido (Moussout *et al.*, 2018).

2.7.3.1 Pseudo-primeira ordem

Lagergren descreveu a cinética de adsorção para um sistema de adsorção sólido/líquido utilizando uma equação de taxa de primeira ordem, ao qual acredita ser o modelo mais antigo pertencente à taxa de adsorção baseada na capacidade de adsorção do sólido (Qiu *et al.*, 2009; Rodrigues; Silva, 2016; Ho, 2006). Esse modelo afirma que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido (Carpiné, 2011).

A equação de pseudo-primeira ordem pode ser representada é expressa pela Equação 16:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (16)$$

Onde q_e (mg g^{-1}) e q_t (mg g^{-1}), são as quantidades de adsorção de adsorvato por massa de adsorvente no equilíbrio e em qualquer tempo t (min^{-1}), respectivamente, e k_1 (min^{-1}) é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem.

A equação de integração (Equação 17) para condições de contorno ($t = 0$, $q_t = 0$ e $t = t$, $q = q_t$) leva à seguinte equação linear:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (17)$$

A partir do gráfico $\ln(q_e - q)$ versus t , obtemos o coeficiente angular k_1 e o coeficiente linear $\ln q_e$. Com a linearização da reta podemos investigar o ajuste dos dados experimentais por meio do coeficiente de correlação r (Castellan, 1978). O pseudo-primeira ordem também pode ser rearranjado em uma forma não linearizada Equação 18.

$$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (18)$$

2.7.3.2 Pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem descreve a adsorção como uma reação de segunda ordem entre o soluto e os sítios de adsorção. Ele assume que a velocidade de adsorção é proporcional ao quadrado da concentração do soluto na solução e à diferença entre a capacidade máxima de adsorção e a quantidade de adsorvato já adsorvido (Qiu *et al.*, 2009). O modelo também indica que a adsorção pode ser controlada pelo processo de quimissorção, sugerindo que pode ocorrer compartilhamento de elétrons entre as moléculas dos adsorvatos e os grupos de superfície dos adsorventes (Beltrame *et al.*, 2018).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem de Ho, baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida e representa o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato (Equação 19) (Aksu; Tezer, 2000).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (19)$$

Em que k_2 é a constante da taxa pseudo segunda-ordem (g mg min^{-1}). Este modelo é utilizado durante todo o processo de adsorção. Incluindo a Equação 20 em condições limites $q_t = 0$ para $t = 0$ e $q = q_t$ para $t = t$, temos:

$$\frac{t}{q_e - q_t} = \frac{1}{(q_e \cdot 2)} + k_2 t \quad (20)$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser adquiridos a partir do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t Equação 21. Se o modelo cinético de pseudo-segunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (Nascimento *et al.*, 2020).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (21)$$

O pseudo-segunda ordem também pode ser verificado por meio do modelo não linear (Equação 22).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (22)$$

2.7.3.3 Elovich

A equação de Elovich tem sido amplamente utilizada na cinética de adsorção, que descreve o mecanismo de adsorção química (Wu; Tseng; Juang, 2009). Este modelo é especialmente útil para processos onde a taxa de adsorção diminui ao longo do tempo devido ao aumento da cobertura superficial e à heterogeneidade do adsorvente (Dubey; Rao, 2012).

A formula não linear é descrito na Equação 23.

$$q_t = \frac{1}{\beta_e} \ln(1 + \alpha \beta_e t) \quad (23)$$

Os parâmetros α e β são constantes, α é a taxa de adsorção inicial da equação de Elovich ($\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$), β é a constante de adsorção (g g^{-1}) e q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido/dessorvido no tempo t (g/g), e t é o tempo de reação (min).

2.7.3.4 Difusão Intrapartícula

Weber e Morris introduziram o mecanismo de difusão intrapartícula para caracterizar o processo de adsorção e propuseram o modelo de difusão intrapartícula para analisar dados cinéticos (Ouyang *et al.*, 2020). A difusão intrapartícula é um conceito fundamental no estudo dos mecanismos de adsorção, especialmente em processos onde a transferência de massa no interior das partículas do adsorvente é uma etapa limitante da taxa de adsorção. Este modelo sugere que a difusão molecular é a etapa controladora, pois a velocidade de difusão da molécula do adsorbato em direção à superfície do adsorvente determina a taxa de adsorção (Singh; Kaushal, 2017)

O mecanismo de difusão, pode ser obtido por meio do modelo de difusão intrapartícula (Equação 24).

$$q_t = k_p \sqrt{t} + C \quad (24)$$

Onde k_p é a constante de velocidade do modelo de difusão intrapartícula, ($\text{mg min}^{-1/2}$) e C é uma constante associada à espessura da camada limite (mg g^{-1}) (Almeida-Naranjo *et al.*, 2021).

2.7.4 Termodinâmica da adsorção

A termodinâmica de adsorção é parte integrante do estudo da adsorção e desempenha um papel vital na estimativa do mecanismo de adsorção (isto é, fisissorção e quimissorção) (Tran *et al.*, 2021). Ela pode ser expressa através da variação de entalpia (ΔH°) dada em J mol^{-1} , a variação de entropia (ΔS°) dada em $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ e a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) dada em J mol^{-1} , e podem ser determinadas pelas Equação 25 e Equação 26 (Tran *et al.*, 2023).

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = -RT \ln K \quad (25)$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = \Delta H_{\text{ads}}^0 - T \Delta S_{\text{ads}}^0 \quad (26)$$

Onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T a temperatura absoluta (K) e K é a constante de equilíbrio termodinâmica padrão definida por q_e/C_e (mL g^{-1}), e são expressos na Equação 27 (Chen; Da; Ma, 2021).

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{ads}}^0}{R} \quad (27)$$

O gráfico linear de $\ln K$ vs $1/T$ determina ΔH° e ΔS° . Onde através da equação da reta, o coeficiente angular e coeficiente linear são respectivamente $\Delta H^\circ/R$ e $\Delta S^\circ/R$ (Salvestrini; Ambrosone; Kopinke, 2022).

Assim a energia livre de Gibbs (ΔG) indica o grau de espontaneidade do processo de adsorção, valores negativos demonstram que o processo é

termodinamicamente favorável. A entalpia de adsorção (ΔH) é outra grandeza termodinâmica de suma importância na caracterização de um adsorvente, por fornecer dados sobre a natureza química ou física do processo adsorptivo, valores negativos demonstram adsorção exotérmica. Enquanto valores positivos para entropia (ΔS) demonstram um aumento no grau de desordem do sistema (Anastopoulos; Kyzas, 2016).

3 SELETIVIDADE DE ADSORÇÃO DOS FÁRMACOS AMOXICILINA, CAFEINA, CIPROFLOXACINO E DICLOFENACO UTILIZANDO RESÍDUOS SIDERÚRGICOS

RESUMO

Neste capítulo, foi avaliado a seletividade dos resíduos siderúrgicos: Pó de despoeiramento do precipitador eletrostático do conversor de oxigênio; Carepa placa; Pó do conversor Linz e Donawitz; Pó do coletor alto-forno; Pó do despoeiramento da casa de corrida do alto-forno; Pó do sistema de despoeiramento do reator Kanbara, nomeados como resíduos I, II, III, VI, V, e VI respectivamente, na adsorção dos compostos amoxicilina, cafeína, ciprofloxacino e diclofenaco. Esses materiais foram pré-tratados e caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier, difração de raios X, ponto de carga zero, espectroscopia por energia dispersiva em raios-X, isothermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K. Os resultados de caracterização apontaram que as amostras são compostas principalmente por ferro (hematita e magnetita). Os testes de adsorção revelaram que os resíduos siderúrgicos II, IV, apresentaram maior seletividade para o ciprofloxacino com percentuais de remoção 79,7% e 85,5%, respectivamente; enquanto o resíduo VI obteve 51% para a cafeína. Os resíduos II, IV, e VI possuem grande potencial para aplicações na remoção dos compostos farmacêuticos e estudos fundamentais devem realizados para determinar os parâmetros cinéticos e de equilíbrio em meio aquoso.

Palavras-chave: contaminante emergente; fármacos; resíduo siderúrgico; adsorção.

ABSTRACT

In this study, the selectivity of the use of steel industry waste was evaluated: Dust from the dedusting system of the electrostatic precipitator of the oxygen converter; Scale; Dust from the Linz and Donawitz converter; Dust from the blast furnace collector; Dust from the dedusting system of the blast furnace casting house; Dust from the dedusting system of the Kanbara reactor, named as I, II, III, IV, V, and VI respectively, in the adsorption of the compounds amoxicillin, caffeine, ciprofloxacin, and diclofenac. These materials were pre-treated and characterized by scanning electron microscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and point of zero charge. The samples are mainly composed of iron (hematite and

magnetite). Adsorption tests revealed that steel industry wastes II and IV showed higher selectivity for ciprofloxacin with removal percentages of 79.7% and 85.5%, respectively; while waste VI achieved 51% for caffeine. Wastes II, IV, and VI have great potential for applications in the removal of pharmaceutical compounds from water, and fundamental studies should be investigated.

Keywords: emerging contaminant; pharmaceuticals; steel industry wastes; adsorption.

3.1 Introdução

A poluição dos recursos hídricos é uma séria ameaça à saúde humana, e ao ecossistema aquático. Recentemente os compostos farmacêuticos têm sido encontrados em diversas matrizes ambientais em escala global (Teodosiu *et al.*, 2018). Quando o fármaco é consumido cerca de 30% a 90% da dose administrada é degradada pelo corpo humano ou animal, o excedente é amplamente excretado pelo organismo como um composto ativo (Demirezen; Yıldız; Yılmaz, 2019). O que acaba sendo motivo de grande preocupação em função da sua ampla distribuição no ambiente aquático, sua aparente persistência, alta atividade biológica, e sua potencial ameaça à vida aquática e à saúde humana (Hidayati *et al.*, 2021).

Abordar essa problemática exige esforços coordenados em várias frentes, incluindo a conscientização pública sobre o descarte adequado de medicamentos, regulamentação mais eficaz, desenvolvimento de tecnologias de tratamento de água mais avançadas e práticas agrícolas sustentáveis. A pesquisa contínua também é fundamental para entender melhor os riscos associados aos compostos farmacêuticos e desenvolver estratégias para mitigar esses impactos.

Dentre os numerosos métodos de descontaminação dos efluentes a adsorção tem recebido considerável atenção devido ao seu baixo custo, facilidade operacional e natureza ecológica, alta seletividade de separação e menor custo para instalação (Majd *et al.*, 2022). A adsorção proporciona a vantagem da baixa geração de resíduos, possibilitando a recuperação dos compostos removidos dos efluentes e possibilidade de reutilização do adsorvente em vários ciclos operacionais (Lima *et al.*, 2020).

Nesse contexto, a busca por adsorventes eficazes, acessíveis e ambientalmente amigáveis desempenha um papel crucial na eliminação de compostos orgânicos presentes em águas residuais (Fan *et al.*, 2020). A magnetita possui estrutura de poros e elevada capacidade de adsorção, principalmente relacionadas à distribuição do tamanho dos poros, área de

superfície e volume de poros (Maichin; Freitas; Ortiz, 2013; Arya; Philip, 2016; Lin; Ho; Hsieh, 2012; Chtourou *et al.*, 2018), que também permitem, o suporte de compostos a base de carbono, melhorando as propriedades adsorventes (Yi *et al.*, 2019; Schettino Junior, 2009; Gonçalves *et al.*, 2009). Dessa forma, os materiais a base de óxidos de ferro podem ser utilizados para tratamento de efluentes e remediação de ambientes contaminados (Amorim, 2007; 2010; Duarte *et al.*, 2022; Godoi; Garcia; Ortiz, 2007; Igwegbe *et al.*, 2021; Lin; Lee, 2020; Santos *et al.*, 2018,2019; Rioja, 2009; Tristão, 2010; Liang *et al.*, 2019).

Sabe-se que os resíduos siderúrgicos são constituídos basicamente de óxidos de ferro, dentre eles a magnetita e hematita. Nessa premissa esforços de pesquisa anteriores identificaram o resíduo siderúrgico como um adsorvente eficaz para diversos contaminantes indicando o potencial desse material no desenvolvimento de soluções sustentáveis para a remoção de fármacos (Zubair *et al.*, 2022b; Mondal *et al.*, 2019; Silva; Freitas; Ortiz 2013; Yi *et al.*, 2019; Rioja, 2009; Fang *et al.*, 2010).

Dessa forma, os resíduos siderúrgicos são suscetíveis à reciclagem e tem despertado o interesse em pesquisadores para a aplicação em processos ambientais. Por estas razões e pela quantidade expressiva gerada, o desenvolvimento de novos usos ambientalmente e economicamente adequados é de interesse considerável. Além disso, a utilização de resíduos ricos em óxidos de ferro pode tornar-se uma significativa alternativa para promover o tratamento de efluentes (Costa, 2017; De Paula *et al.*, 2013b; Santos *et al.*, 2015; Zubair *et al.*, 2022b; De Paula *et al.*, 2013a). De modo geral, o uso de resíduos como adsorventes além de viabilizar a aplicação do processo de adsorção utilizando materiais de baixo custo, possibilita a descoberta de uma aplicação tecnológica para subprodutos considerados inúteis para a indústria, contribuindo para a diminuição do passivo ambiental desse setor (Lima *et al.*, 2020).

Portanto, o uso de resíduos siderúrgicos como materiais adsorventes para a remoção de contaminantes representa um significativo avanço tecnológico e científico em várias áreas, incluindo gestão ambiental, reciclagem de resíduos industriais e tratamento de águas residuais. Tais como: i) O aproveitamento desses materiais reduz a quantidade de resíduos industriais descartados em aterros, promovendo uma abordagem mais sustentável e econômica; ii) Esses resíduos possuem propriedades adsorventes eficazes devido à sua composição química e estrutura porosa, permitindo a remoção eficiente de diversos contaminantes; iii) Podem ser uma alternativa econômica em comparação com materiais adsorventes convencionais, como o carvão ativado, reduzindo os custos de tratamento de água e esgoto; iv) A reutilização de resíduos siderúrgicos ajuda a minimizar a extração de matérias-primas virgens e a energia associada à produção de novos materiais adsorventes, contribuindo para a redução da pegada

de carbono e da degradação ambiental (Amorim, 2007; 2010; Duarte *et al.*, 2022; Godoi; Garcia; Ortiz, 2007; Igwegbe *et al.*, 2021; Lin; Lee, 2020; Santos *et al.*, 2015; Rioja, 2009; Tristão, 2010; Liang *et al.*, 2019).

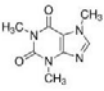
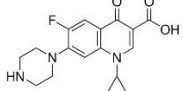
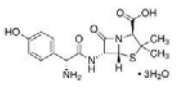
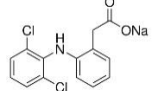
Dessa forma, o propósito deste estudo é utilizar diversos resíduos siderúrgicos como materiais adsorventes na remoção dos fármacos amoxicilina, cafeína, ciprofloxacino e diclofenaco, por meio de testes de adsorção em batelada, visando proporcionar uma redução econômica e viável dos compostos farmacêuticos presentes em águas residuárias, além de promover o aproveitamento dos resíduos em uma aplicação tecnológica ambientalmente correta.

3.2 Materiais e Métodos

3.2.2 Reagentes e materiais adsorventes

Os fármacos utilizados foram adquiridos junto à Sigma-Aldrich. Algumas informações e características dos compostos (e.g. número CAS, fórmula, massa molecular) podem ser observados na Tabela 2. Os testes foram realizados em triplicata, utilizando água ultrapura com resistividade de 18,2 M Ω cm, obtida em sistema de água ultrapura Milli-Q Academic (Merck Millipore, EUA).

Tabela 2 - Informações sobre os fármacos utilizados no estudo preliminar de adsorção

Nome	Cafeína	Ciprofloxacino	Amoxicilina	Diclofenaco
Classe	estimulante	antibiótico	antibiótico	anti-inflamatório
Forma molecular	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S · 3H ₂ O	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
CAS N°	58-08-2	85721-33-1	61336-70-7	15307-79-6
Pureza (%)	≥100%	> 98 %	≥100%	≥100 %
pK_a (at 40° C)	10,4	6,09 ; 8,74	3,2 ; 11,7	±3,99
Solubilidade em água (mg/L)	18,7	30.000,00	3,43x10 ⁻³	2,37
Peso molecular (g mol⁻¹)	194,19	331,34	419,45	318,13
Log K_{ow} (296 K)	-0,07	0,28	0,87	4,51
Fórmula estrutural				

Fonte: Adaptado pelo autor, elaborado com os dados de PubChem (2024).

A seleção dos compostos emergentes avaliados partiu da sua relevância e frequência de detecção em corpos hídricos e efluentes, considerando também fatores como volume de consumo, toxicidade, persistência no meio ambiente, bem como seus efeitos adversos no meio ambiente. Diante disso foram selecionando alguns fármacos dentre as principais classes de medicamentos: dois antibióticos, Amoxicilina (AMX) e Ciprofloxacino (CIP); um anti-inflamatório, Diclofenaco (DCF) e um estimulante, Cafeína (CFN).

Os resíduos testados como sólidos adsorventes foram adquiridos, na 4ª maior siderúrgica do mundo, sendo a primeira usina integrada no Nordeste e a trigésima instalada no Brasil. Atualmente sua produção é voltada para geração de produtos laminados de alta qualidade para a indústria naval, de óleo e gás, automotiva e construção civil, com capacidade inicial de 3 milhões de toneladas de placas de aço por ano (Figura 12). Os resíduos coletados foram produzidos e em diversas etapas do processo de fabricação do ferro gusa (Tabela 3).

Tabela 3 - Resíduos siderúrgicos a serem investigados e etapas dos quais são gerados dentro do processo siderúrgico

Código	Resíduo siderúrgico	Etapas de produção
I	Pó de despoeiramento do precipitador eletrostático do conversor de oxigênio	Refino
II	Carepa placa	Laminação
III	Pó do conversor Linz e Donawitz - LD	Refino
IV	Pó do coletor alto-forno	Redução
V	Pó do despoeiramento da casa de corrida do alto-forno	Redução
VI	Pó do sistema de despoeiramento do reator kanbara - KR	Dessulfuração

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os demais reagentes citados neste estudo foram utilizados para determinação do ponto de carga zero (pHpzc) e estão apresentados na

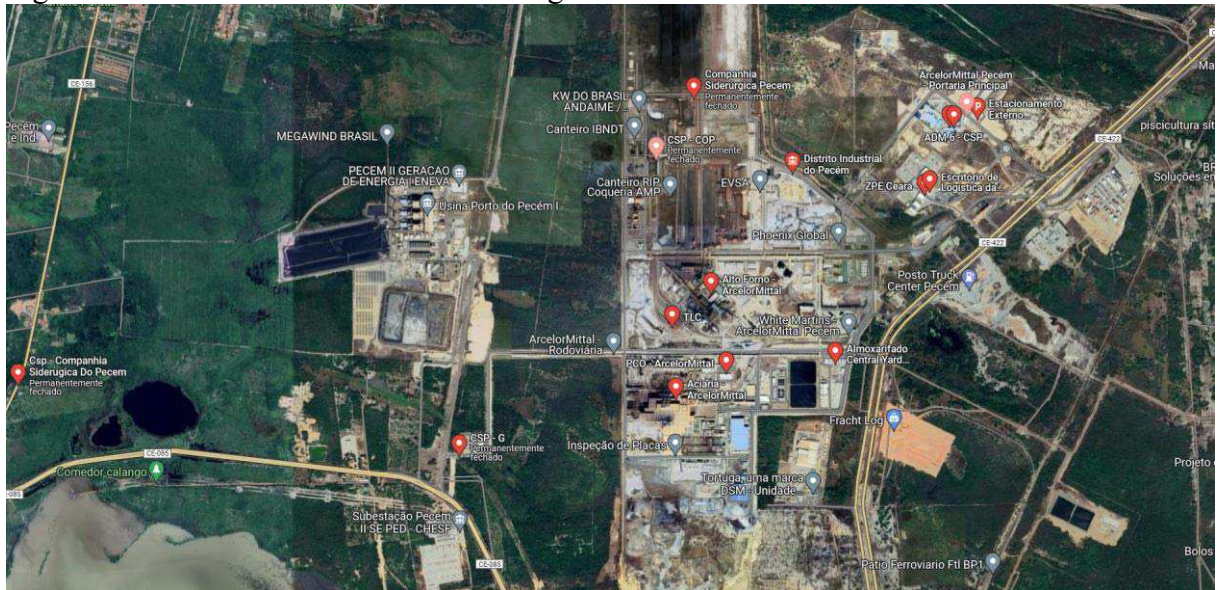
Tabela 4.

Tabela 4 - Reagentes utilizados para determinar o ponto de carga zero

Nome químico	Cloreto de Sódio	Ácido clorídrico	Hidróxido de sódio
Fórmula molecular	NaCl	HCl	NaOH
Pureza	>99,0%	37%	>99,0%
CAS	7647-14-5	7647-01-0	1310-73-2
Peso molecular	58,44	36,46	40,0

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 12 - Visão área da industria siderúrgica



Fonte: Google maps (2022).

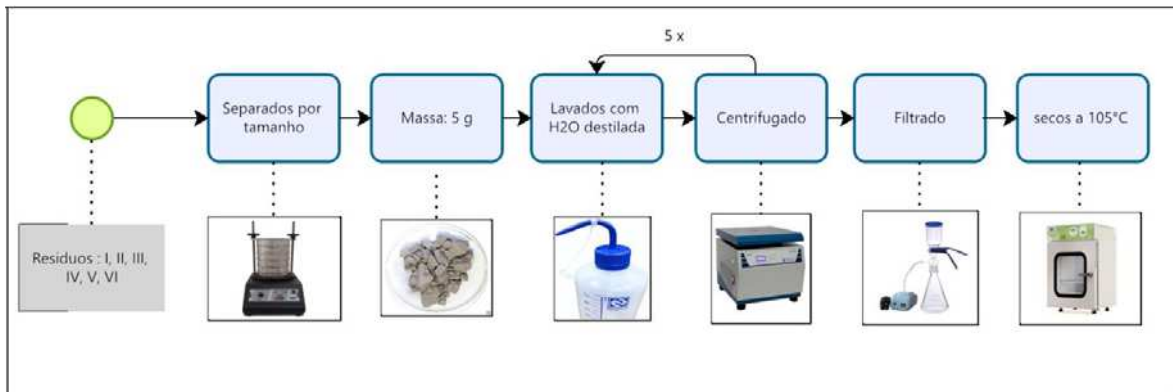
3.2.3 *Tratamento e caracterização dos Resíduos Siderúrgicos*

3.2.3.1 *Pré-tratamento dos Resíduos Siderúrgicos*

Os resíduos siderúrgicos utilizados são provenientes de etapas do processo siderúrgico para fabricação do ferro gusa (Tabela 3). Para uso nos testes adsorção esses materiais foram pré-tratados, em virtude de serem armazenados em grandes leiras, por longos períodos até sua destinação final, assim necessitam de um tratamento a fim de retirar alguns compostos indesejáveis que possam estar presentes na sua superfície.

O tratamento é feito a partir de algumas lavagens utilizando água destilada, até a condutividade permanecer constante. Para isso uma porção de cada resíduo foi separada por tamanho utilizando um agitador de peneiras, utilizando nos testes uma fração granulométrica variando de 60 μm a 150 μm . Dessa fração 5 g dos respectivos resíduos foram lavados com 50 ml de água destilada e centrifugados, repetindo essas operações cinco vezes, ao final a amostra contendo a solução foi filtrada com auxílio da bomba a vácuo e lavada com água destilada e por fim seco em estufa a $\pm 105^\circ\text{C}$ por 24h (Figura 13).

Figura 13 - Pré-tratamento dos resíduos siderúrgicos I, II, III, IV, V e VI



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 14 - Teste de afinidade utilizando os resíduos I, II, III, IV, V e VI



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.3.2 Caracterização dos resíduos siderúrgicos

A composição química dos materiais foi estimada através de medições de Fluorescência de Raios X (FRX) com equipamento ZSXMini-I Rigaku. A morfologia do material foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para a qual as amostras foram previamente acondicionadas em fita dupla-face de carbono sobre suporte de alumínio, metalizado com ouro em atmosfera de argônio sob baixa pressão, em equipamento Quorum modelo Q15DT ES e analisadas em equipamento FEG modelo Quanta 450, tensão 20 kV.

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para determinar a estrutura, os grupos funcionais dos adsorventes e as vibrações características das ligações presentes em cada resíduo de aço. As amostras desses resíduos

foram preparadas em pastilhas de KBr e analisadas na região de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando equipamento Perkin-Elmer modelo FTIR Spectrum.

Os padrões de difração de raios X (DRX) foram obtidos utilizando um equipamento PANanalítico difratômetro de raios X. As condições de operação envolveram o uso de radiação $\text{CoK } \alpha$ (1,78896 Å) a 40 kV e 40 mA. As amostras foram obtidas na faixa de 0 a 100° (2 θ). A identificação das fases cristalinas realizada através do software X-PertHighScore (Panalytical) e as fichas de dados das fases encontradas foram obtidas através da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e COD (Crystallography Open Database).

A influência do pH da solução foi investigada com base no ponto de carga zero. O pH_{pzc} é o valor de pH onde a carga superficial do sólido é zero (Mohamady, 2021; Ponnusami, Gunasekar; Srivastava, 2009; Postai *et al.*, 2016). Em solução $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, a superfície do adsorvente fica mais carregada negativamente favorecendo a adsorção de estruturas catiônicas devido ao aumento da força de atração eletrostática. Em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, a superfície adsorvente torna-se mais carregada positivamente favorecendo a adsorção de ânions (Ponnusami; Gunasekar; Srivastava, 2009). O pH_{pzc} foi determinado utilizando cerca de 0,02 g de amostra de resíduo siderúrgicos que foram adicionados a 20 mL de solução aquosa de 0,1 mol L^{-1} de NaCl. O pH inicial (pH_i) foi rapidamente ajustado para valores de 2 a 14, utilizando HCl 1,0 mol L^{-1} ou NaOH 1,0 mol L^{-1} . O pH final (pH_f) foi determinado após agitação contínua por 24 horas. A variação do pH ($\text{pH}_i - \text{pH}_f$) vs pH_f foi plotada para determinação do pH_{pzc} (Ponnusami; Gunasekar; Srivastava, 2009).

A presença de cada elemento nos materiais foi analisada por Espectroscopia por energia dispersiva em Raios-X (modelo Inspect S50-FEI). As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K foram obtidas pelo equipamento Autosorb-IQ3 (QUANTACHROME, EUA) localizado no Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO_2 (UFC). Antes das medições de adsorção de nitrogênio, cerca de 100 mg de cada amostra foram previamente tratados a 180°C durante 6 horas sob vácuo. As isotermas obtidas foram submetidas à análise nos modelos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) conforme a Equação 28. Já o volume de microporos foi avaliado a partir da equação de Dubinin-Radushkevich (DR) Equação 29.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_n C} + \frac{c - 1}{V_n C} P/P_0 \quad (29)$$

Onde P/P_0 é a pressão relativa do gás adsorvido; V e V_n são a quantidade adsorvida na pressão de equilíbrio P/P_0 e a quantidade adsorvida na monocamada respectivamente. Onde C é uma

constante que está relacionada proporcionalmente com a força da interação adsorvente-adsorvato.

$$\text{Log}V = \text{Log}V_0 - D\text{Log}^2(P/P_0) \quad (30)$$

Onde V é o volume de gás adsorvido (cm³); V₀ são respectivamente o volume total do sistema e o volume total do sistema de microporos (cm³); e D é a constante característica de distribuição de poros. Onde os gráficos referentes a distribuição de poros foram obtidos pelo software do SAIEUS (solution of adsorption integral equation using splines) (Micrometrics, USA).

3.2.4 Seleção dos resíduos siderúrgicos e adsorvatos

A fim de selecionar os melhores materiais adsorventes, bem como os adsorvatos (fármacos), foram realizados testes de afinidade. Para isso, cerca de 0,1 mg de cada adsorvente (I, II, III, IV, V, VI) foram mantidos em contato por 24 h com uma solução de 25 ml com concentração de 20 mg L⁻¹ de cada fármaco avaliado (Tabela 2), a 110 rpm em Shaker metabólico Dubnoff (Marcone - Modelo: Ma-095) a 25°C, com pH ajustado para 7 com hidróxido de sódio (NaCl 0,1M) e ácido clorídrico (HCl 0,1 M) quando necessário. Após o tempo transcorrido as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45 µm com auxílio de uma bomba a vácuo, centrifugadas e realizada a leitura no espectrofotômetro UV/Visível modelo UV-1601PC em cubeta de quartzo, obtendo o valor absorvância máxima através de uma varredura de 800 a 190 nm, utilizando três curvas de calibração para cada fármaco. No final os resultados foram avaliados calculando a capacidade de adsorção (q_e) e o percentual de remoção (R%), respectivamente (Equação 1 e Equação 2). As condições iniciais pontuadas foram escolhidas considerando a temperatura ambiente, e o pH característico na água em condições naturais.

3.3 Resultados e discussões

3.3.1 Caracterização de resíduos siderúrgicos

De acordo com os resultados de FRX (Tabela 5), a maior parte da composição dos resíduos testados é principalmente ferro, seguido de cálcio ou silício. A predominância do ferro é esperada para os resíduos da siderurgia. Os materiais II e V apresentaram maior teor de ferro

(> 95%) e menor teor de cálcio (< 1,0%). Enquanto os materiais III e VI apresentaram os maiores níveis de cálcio, 37% e 59%, respectivamente. É importante ressaltar também que o III apresentou alto teor de zinco (21,21%). Para os resíduos I e IV o teor de ferro ficou próximo de 75%, enquanto os níveis de cálcio ficaram abaixo de 10%. Nos resíduos estudados os teores de silício foram inferiores a 2,0%, com exceção do IV. A maioria dos demais elementos apresentou teores < 1,0% nos resíduos siderúrgicos estudados.

Tabela 5 - Composição elementar dos resíduos siderúrgicos avaliados por análise de fluorescência de raios X

Elemento	I	II	III	IV	V	VI
	(peso,%)					
Al	0,77	0,89	-	1,21	0,36	-
Si	1,89	1,54	1,21	3,26	1,13	0,42
P	0,11	-	0,17	-	0,11	-
S	2,55	-	0,52	1,08	0,34	0,58
Cl	4,88	-	1,88	2,48	0,06	0,02
K	8,35	0,04	1,05	5,42	0,67	0,43
Ca	9,59	0,35	37,23	6,73	0,87	59,05
Mn	0,24	0,35	2,57	0,32	0,27	0,20
Fe	70,29	96,82	33,43	77,37	95,64	38,92
Zn	0,07	-	21,21	1,41	0,53	0,21
Br	0,19	-	0,06	-	-	-
Pb	0,95	-	0,67	0,31	-	-
Cu	0,11	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	0,28	-	-
Rb	-	-	-	0,13	-	-
Co	-	-	-	-	-	0,10
Sr	-	-	-	-	-	0,08

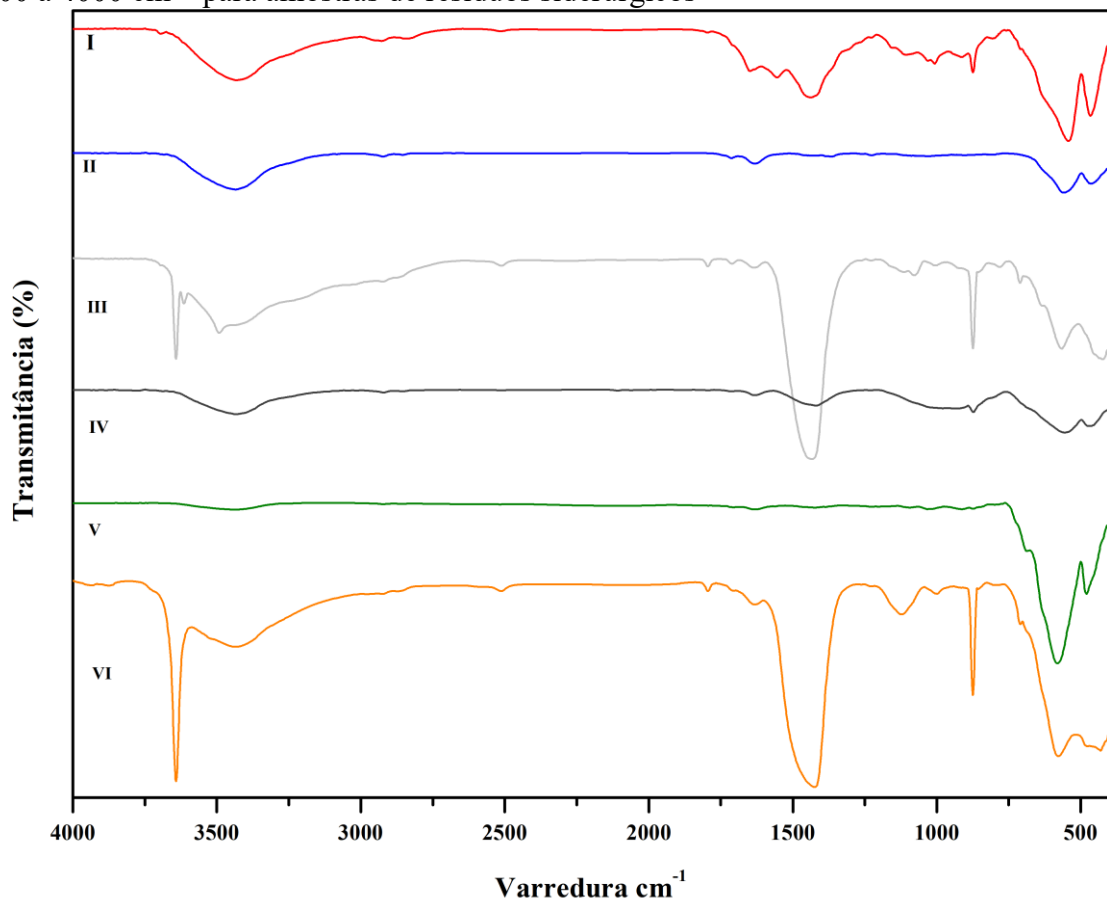
Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, (2020).

Os resíduos siderúrgicos como a carepa de placa (II) e o pó do despoeiramento da casa de corrida do alto-forno (V) são ricos em ferro devido à sua origem no processamento direto do minério de ferro e na produção de ferro-gusa, onde ocorrem concentrações significativas de óxidos de ferro. Por outro lado, os resíduos como o pó do conversor Linz-Donawitz (III), e o pó do sistema de despoeiramento do reator Kanbara (VI) possuem bastante cálcio em sua composição porque durante o processo de refino do aço, pois o cal (CaO) é adicionada para remover impurezas, como silício, fósforo e enxofre, resultando em altos níveis de cálcio nos resíduos (Iluțiu-Varvara; Aciu 2022).

A Figura 15 mostra os espectros de FTIR dos resíduos siderúrgicos. É possível observar semelhanças entre todos os espectros de FTIR de resíduos siderúrgicos (I, II, III, IV e

VI). O espectro FTIR da magnetita (Fe_3O_4) apresenta banda de absorção em 570 cm^{-1} , e pode ser atribuído ao modo de alongamento Fe-O dos sítios tetraédricos e octaédricos (Manzar *et al.*, 2022; Namduri; Nasrazadani, 2008). Enquanto a banda em 705 cm^{-1} é atribuída à deformação das ligações Fe-O em locais octaédricos de óxido de ferro na fase Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Lin; Ho, 2014; Fan *et al.*, 2012). A banda larga de média intensidade na região de 3.400 cm^{-1} é devida às vibrações de estiramento e deformação dos grupos HO associadas à presença de água na amostra (Fan *et al.*, 2012), III e VI apresentaram uma faixa adicional de fraca intensidade em relação aos demais resíduos avaliados, próxima a $3,620\text{ cm}^{-1}$, típica de vibrações de OH sem ligação de hidrogênio e que pode ser atribuída ao OH do hidróxido de cálcio. Os modos de vibração característicos do íon carbonato podem ser verificados em aproximadamente 1400 cm^{-1} (Ylmén; Jäglid, 2013).

Figura 15 - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier na região de $400\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$ para amostras de resíduos siderúrgicos

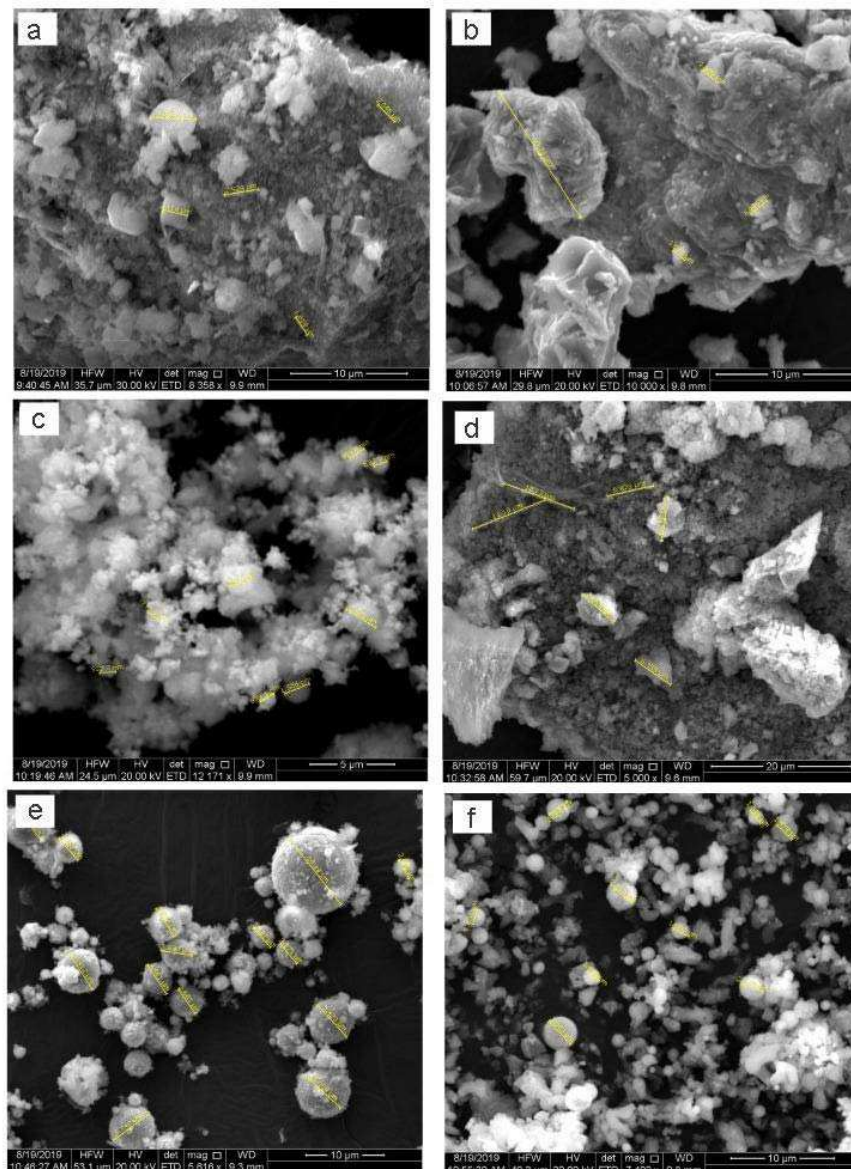


Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, (2020).

As imagens MEV dos resíduos de aço mostram a morfologia e distribuição das partículas (Figura 16). O formato irregular das partículas esféricas (similares a nanopartículas

de óxido de ferro sintetizadas quimicamente) foi observado para III (Figura 16c), V (Figura 16e) e VI (Figura 16f). Para I (Figura 16a), II (Figura 16b) e IV (Figura 16d) as micrografias mostraram que a morfologia das partículas possui uma distribuição heterogênea e de formato irregular. Os diâmetros das partículas dos resíduos estavam na faixa de microescala de 0,9988 μm a 1,072 μm . Aspectos semelhantes foram relatados na literatura envolvendo materiais adsorventes compostos de óxido de ferro, como magnetita e hematita (Demirezen *et al.*, 2019).

Figura 16 - Morfologia estrutural dos respectivos resíduos de aço realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura: (a) I; (b) II; (c) III; (d) IV; (e) V; (f) VI

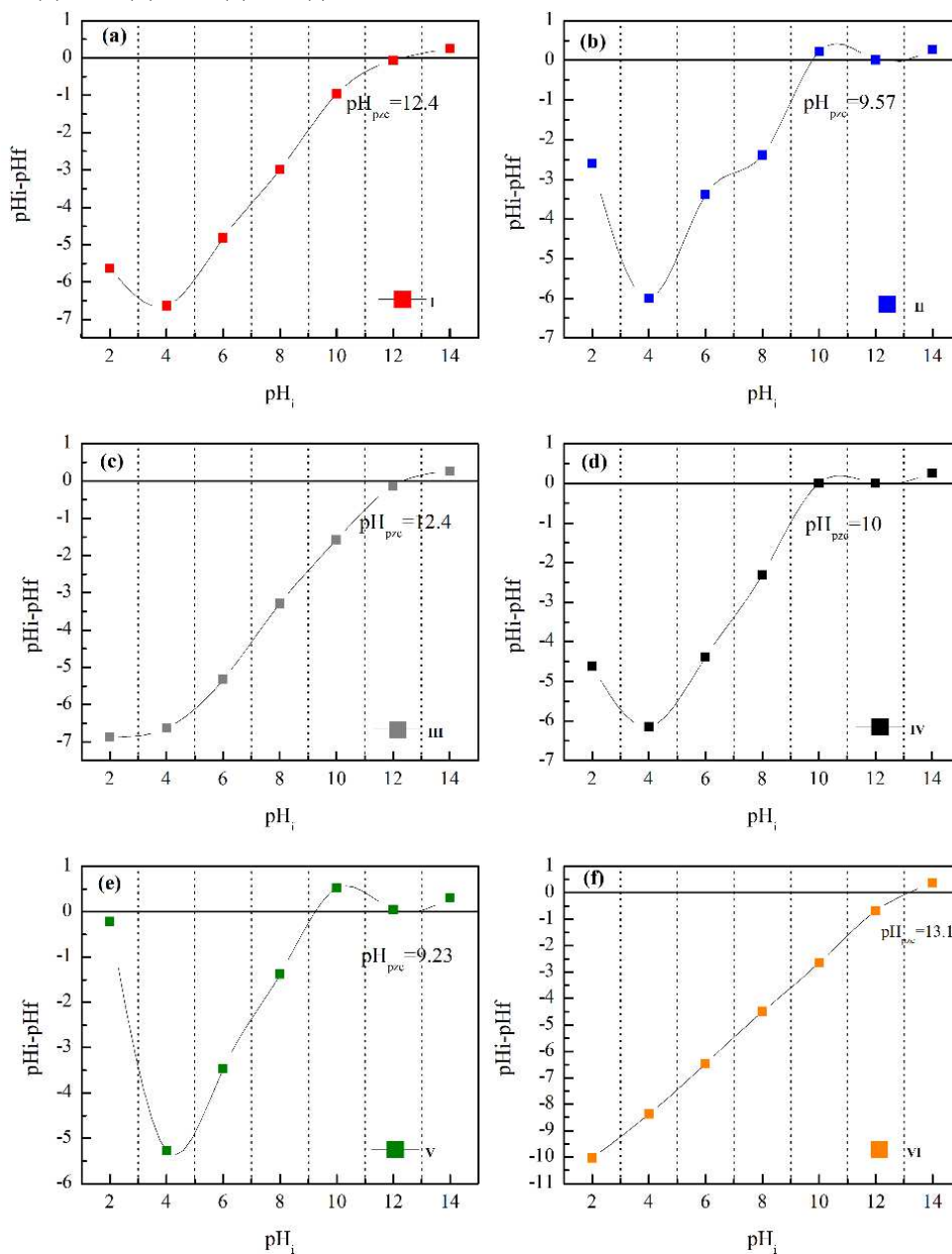


Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, (2020).

Os valores de pH_{pzc} dos resíduos adsorventes obtidos a partir $(\text{pH}_i - \text{pH}_f) \text{ vs } \text{pH}_f$ é verificado no Gráfico 1. Os valores de pH_{pzc} encontrados podem ser considerados relativamente

alto para a maioria dos resíduos siderúrgicos testados (I; II; III; IV; V; VI), como consequência, dentro de uma ampla faixa de pH, a superfície desses resíduos será carregada positivamente, porque o pH do ambiente será geralmente menor que o pH_{pzc} . Dessa forma, inicialmente nenhum estudo da influência do pH foi realizado, uma vez que sua superfície será carregada positivamente em uma ampla faixa de valores de pH (Wei *et al.*, 2022). Além disso, tal característica também sugere que a adsorção utilizando estes materiais deve ser mais favorável para compostos aniônicos.

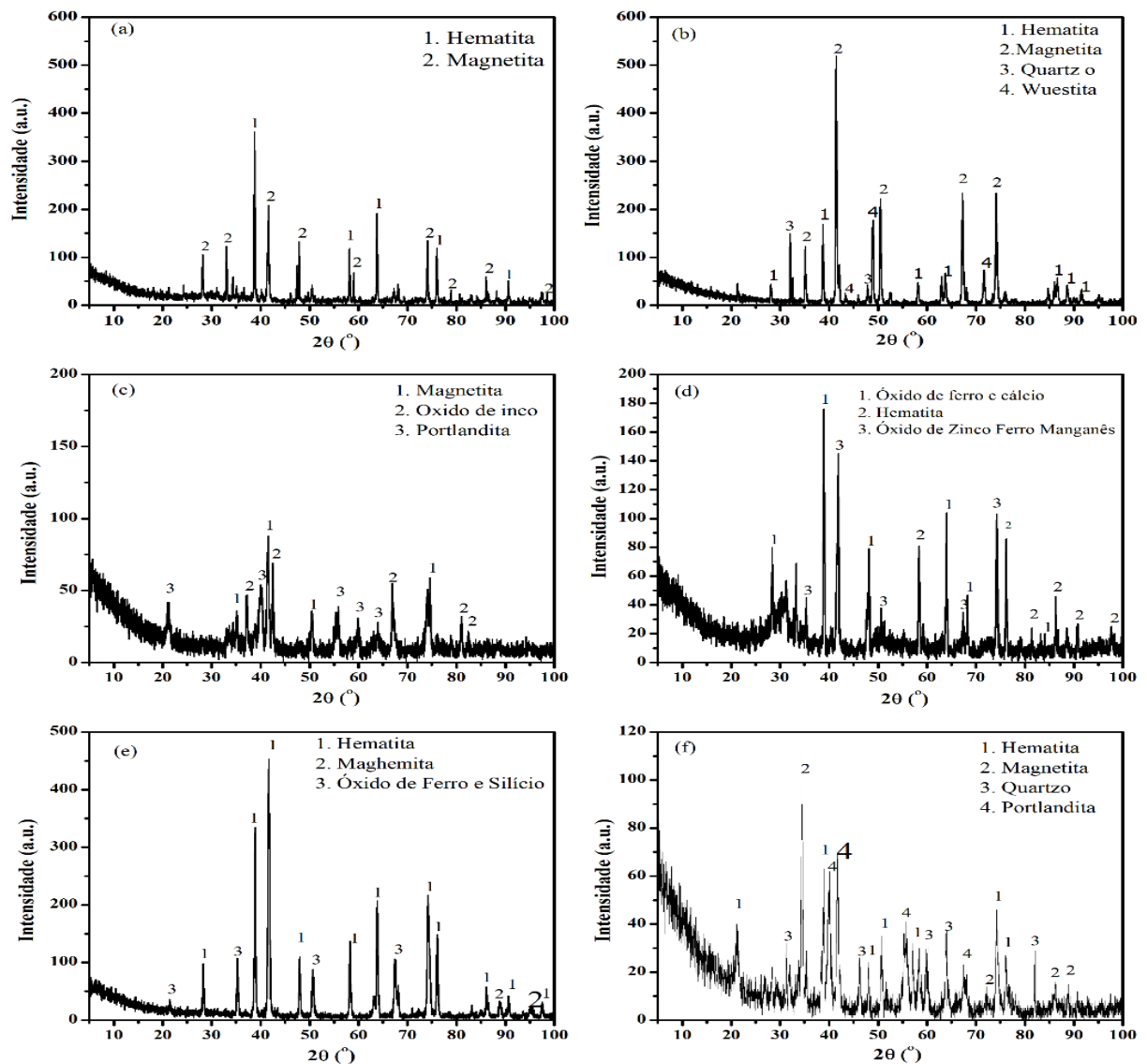
Gráfico 1 - Diagramas para determinação do ponto de carga zero dos resíduos de aço: (a) I; (b) II; (c) III; (d) IV; (e) V; (f) VI



Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, (2020).

O resultado dos dados de DRX para resíduos siderúrgicos (I; II; III; IV; V; VI), podem ser verificados no Gráfico 2. Nos difratogramas é possível observar que as amostras são compostas principalmente por óxidos de ferro como maghemita (γ -Fe₂O₃), wustita (FeO), hematita (α -Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄), onde os dois últimos estão presentes em todas as amostras. Somente nas amostras III e VI foi encontrado o composto Portlandita (Ca(OH)₂), que é uma fórmula primária do óxido de cálcio (Ponnusami; Gunasekar; Srivastava, 2009). Esses resultados estão de acordo com literatura quando se trata de óxidos de ferro naturais ou sintetizados para uso em processos adsorptivos (Borth *et al.*, 2021; Jjagwe; Olupot; Carrara, 2023).

Gráfico 2 - Difração de raios X de resíduos siderúrgicos: (a) I; (b) II; (c) III; (d) IV; (e) V; (f) VI



Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, (2020).

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K e a distribuição dos poros são observados no Gráfico 3. Pode-se perceber que a isoterma b) é do tipo II e as demais (a, c, d, e, f) são do tipo III. As isotermas do tipo II e III descrevem às adsorções mono e polimolecular, que são semelhantes às isotermas do tipo IV e V. Porém, nas isotermas do tipo II e III há um crescimento infinito quando a pressão de vapor aproxima-se do estado de saturação P_0 , enquanto para as isotermas do tipo IV e V, o máximo de adsorção é atingido quando a pressão P_0 é atingida (Mineral; Malena; Lima, 2007).

As isotermas reversíveis do tipo II são dadas pela fisissorção da maioria dos gases em adsorventes não porosos ou macroporosos. A forma é o resultado da adsorção irrestrita monocamada-multicamada até p/p_0 alto. O Ponto B (inflexão) localizado no início da seção intermediária quase linear – geralmente corresponde à conclusão da cobertura de monocamada. Uma curvatura mais gradual (ou seja, um Ponto B menos distinto) é uma indicação de uma quantidade significativa de sobreposição de cobertura de monocamada e o início da adsorção de multicamadas. A espessura da multicamada adsorvida geralmente parece aumentar sem limite quando $p/p_0 = 1$ (Thommes *et al.*, 2015). Enquanto isso, a isotérmica Tipo III, não há Ponto B e, portanto, nenhuma formação de monocamada identificável; as interações adsorvente-adsorvato agora são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas estão agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso. Em contraste com uma isoterma Tipo II, a quantidade adsorvida permanece finita na pressão de saturação (isto é, em $p/p_0 = 1$) (Thommes *et al.*, 2015).

Em todas as isotermas de adsorção e dessorção ocorreu histerese. A principal motivação para compreender o mecanismo de histerese é devida à sua relevância para a determinação da distribuição de tamanho dos poros e da estrutura de poros de materiais mesoporosos. A isoterma (b) apresenta histerese do tipo H2(b) e as isotermas (a, c, d, e, f) são do tipo H3. Os loops de histerese do Tipo H2 são dados por estruturas de poros mais complexas nas quais os efeitos de rede são importantes. O loop Tipo H2(b) também está associado ao bloqueio de poros, mas a distribuição de tamanho das larguras do poro agora é muito maior (Thommes *et al.*, 2015). Pela forma estreita e inclinada da histerese apresentada na dessorção nas isotermas (a, c, d, e, f), são classificadas como do tipo H3, indicativa da presença de microporos mais largos e principalmente de mesoporos/macroporos na forma de fendas ou placas paralelas (Pena *et al.*, 2008).

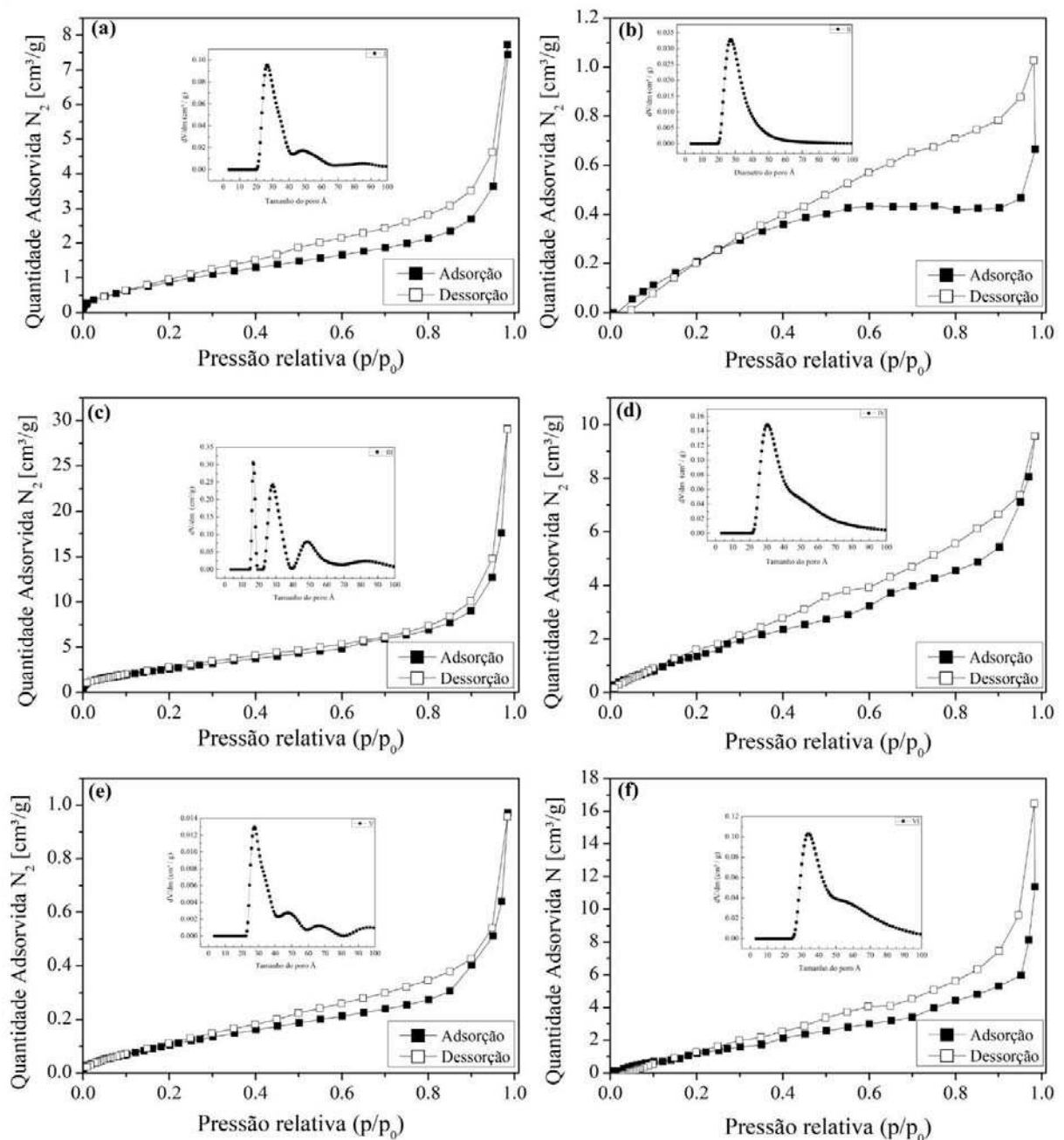
O tamanho do poro é classificado conforme as recomendações da IUPAC, como sendo:

- Microporos – poros de largura interna menor que 2 nm (20 Å);

- Mesoporos – poros de largura interna entre 2 nm e 50 nm (20 Å e 500 Å);
- Macroporos – poros de largura interna maior que 50 nm (500 Å).

A distribuição do tamanho dos poros dos resíduos siderúrgicos (Gráfico 3) foi avaliada pelo software do SAIEUS. Pode-se observar que todos os resíduos siderúrgicos estudados são essencialmente mesoporosos, com um tamanho médio de poro variando de 22,2 Å - 37,5 Å (Tabela 6).

Gráfico 3 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e distribuição de tamanho de poros das amostras I(a), II(b), III(c), IV(d), V(e) e VI(f) a 77 K



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores da área superficial de BET (S_{BET}), Volume total dos poros (V_T), Volume específico dos microporos (V_{ESP}) e Tamanho médio dos mesoporos (T_M) para os resíduos I, II, III, IV, V e VI são demonstrados na Tabela 6. Os materiais I, II, III, IV e VI apresentaram área superficial baixa (1 a 11 m^2/g), enquanto o V obteve um resulta mais significativo (206 m^2/g), no entanto, esse material não demonstrou ser seletivo na adsorção de CIP, ou até mesmo de cafeína (Duarte *et al.*, 2022). Outro fator observado é que o tamanho médio dos mesoporos (T_M) também não influenciou no processo de adsorção de CIP em solução aquosa.

Tabela 6 - Propriedades texturais (S_{BET} , V_T , V_{ESP} , T_M) dos resíduos I, II, III, IV, V e VI

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	V_T PORO (cm^3/g)	V_{ESP} PORO (cm^3/g)	T_M (Å)
I	4	309,095	0,01151	27,1
II	1	3372,260	0,01029	27,3
III	11	72,951	0,04511	22,2
IV	8	239,503	0,01481	30,3
V	206	2329,655	0,00152	37,5
VI	8	130,453	0,02549	34,3

S_{BET} : área superficial; V_T : volume total do poro; V_{ESP} : volume do microporo; T_M : tamanho médio do mesoporo.
Fonte: Elaborado pelo autor.

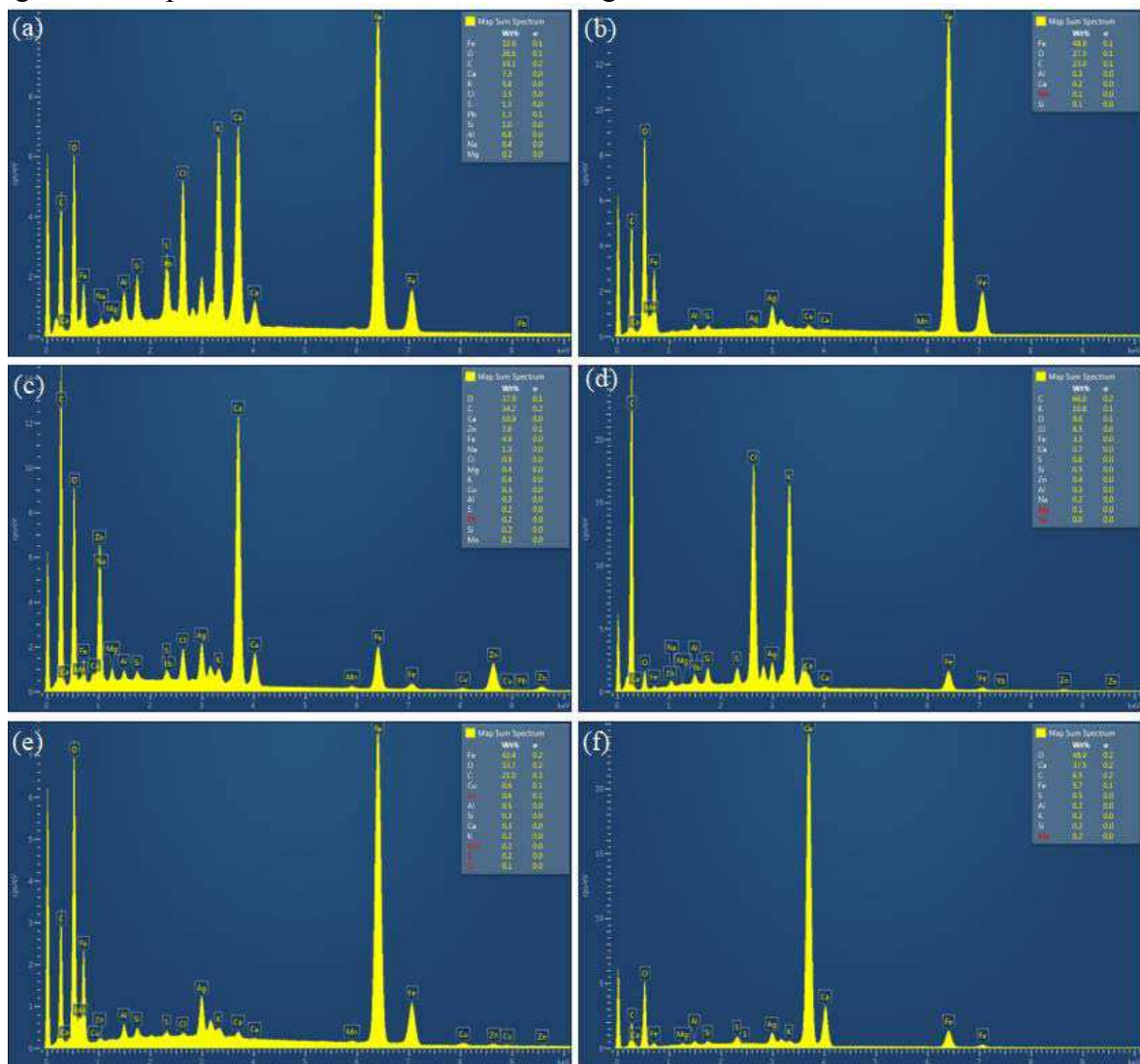
Valores similares foram relatado em duas escorias de aço (9,81 m^2/g e 11,63 m^3/g) obtidas em processo siderúrgico utilizando como adsorvente para a adsorção de Negro de Eriocromo T (Manzar *et al.*, 2021). Outro material que também apresentou resultado semelhante de área BET foi o coque (31,8 m^2/g) de uma indústria siderúrgica utilizado para adsorver cianeto (Mondal *et al.*, 2019). O minério de ferro utilizado para remover compostos persistentes de efluente também demonstrou água superficial baixa área BET variando de 0,14 a 1,32 m^2/g (Martins *et al.*, 2015). Todos os materiais citados, embora com baixa área superficial, apresentaram excelentes capacidades de adsorção para os adsorvatos estudados, o mesmo foi verificado nesse estudo, o que nos permiti inferir que a área superficial não é o fator que influência no processo de adsorção, o que sugeri que outros mecanismos estão associados nesse processo.

Um dos principais mecanismos que poderiam estar atuando é a afinidade química entre os adsorventes e os adsorvatos. Em vez de depender apenas da área superficial disponível para a adsorção, esses materiais podem estar interagindo com os compostos orgânicos ou inorgânicos de forma mais direta, utilizando sítios ativos específicos em sua estrutura para reter as moléculas alvo. Essa interação pode envolver forças como interações de Van der Waals, ligações de hidrogênio ou interações de íons, dependendo da natureza dos adsorvatos e dos

grupos funcionais presentes nos adsorventes (Silva; Pineda; Bergamasco, 2014). Portanto, a capacidade de adsorção desses materiais pode ser atribuída mais à sua composição química e estrutura molecular do que simplesmente à sua área superficial

As composições elementares dos resíduos foram obtidas pela captura dos espectros de EDS. Os elementos dominantes nos espectros foram Fe, Ca, C, Si e Al. As amostras II, IV e V, são ricas em Ferro. Os demais são ricos em Ca e C. Todos os compostos apresentam Silício e Alumínio em sua composição (Figura 17).

Figura 17 - Espectros de EDS dos resíduos siderúrgicos



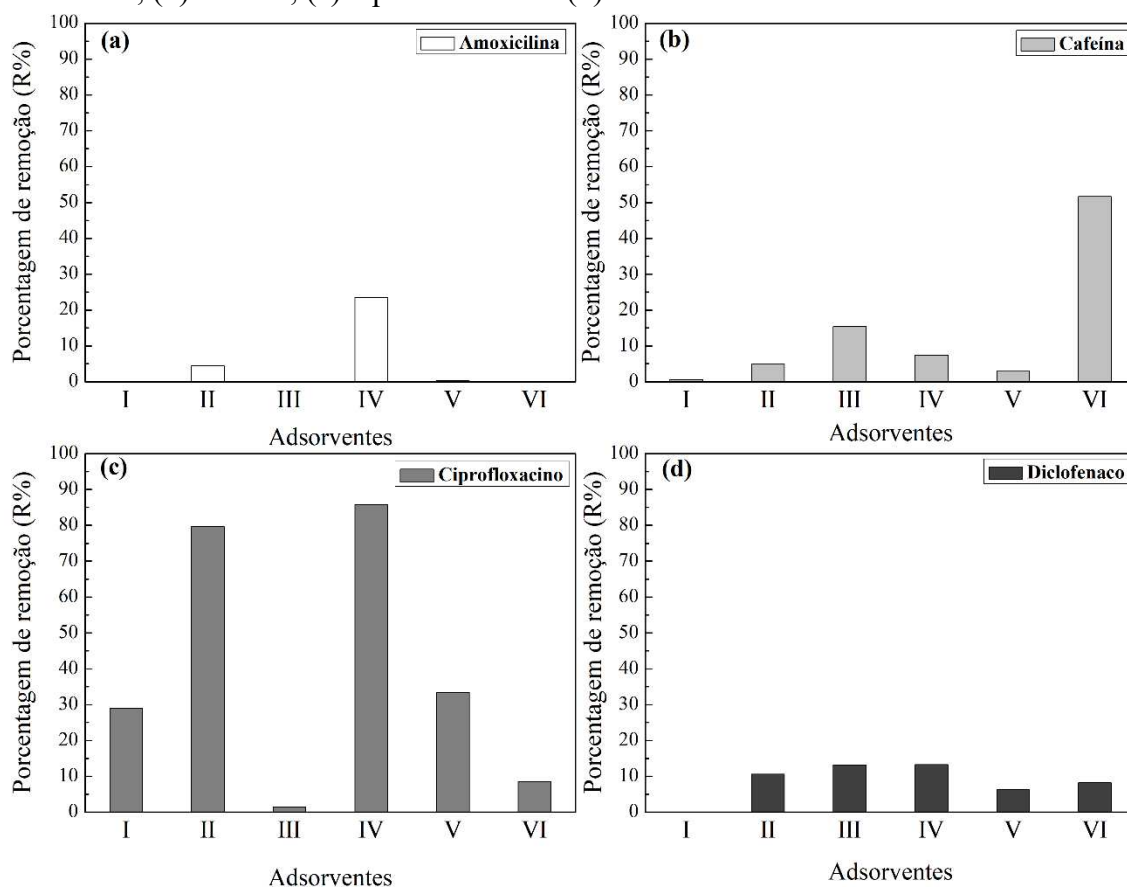
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.2 Teste de afinidade

Na Tabela 7 e Gráfico 4 são demonstrados os resultados de adsorção para farmacos, amoxicilina (a), cafeína (b), ciprofloxacino (c), e diclofenaco (d), para os resíduos I, II, III, IV,

V e VI. É possível identificar que os melhores resultados foram obtidos para os compostos cafeína (b) e ciprofloxacino (c). Para a cafeína o resíduo siderúrgico que obteve o melhor percentual de remoção foi o VI com remoção em torno de 51%, já o ciprofloxacino alcançou 79,7% e 85,8% de remoção respectivamente para os resíduos II e IV. Os demais alcançaram percentuais inferiores a 30%, portanto, diante disso os materiais selecionados para as demais etapas, foram o resíduos II, IV e VI, para os compostos cafeína e ciprofloxacino.

Gráfico 4 - Teste de afinidade para os resíduos I, II, III, IV, V e VI na adsorção de (a) amoxicilina, (b) cafeína, (c) ciprofloxacino e (d) diclofenaco



Fonte: Elaborado pelo autor.

Cada vez mais, o uso de resíduos siderúrgicos como materiais adsorventes vem sendo testado para a remoção de diversos compostos. Por exemplo, a escória do alto-forno preparada com argila bentonita foi utilizada para remover amoxicilina, alcançando um percentual de adsorção de 74% (Silva; Freitas; Ortiz, 2013). A aplicação da carepa de aço com carvão ativado também foi avaliada para o tratamento de 2,4-dinitrofenol, com percentuais de remoção de 90% nas condições investigadas (Falchi, 2021). O pó de resíduo siderúrgico foi avaliado na adsorção do corante aniônico negro de eriocromo, demonstrando excelentes percentuais de adsorção (49%-100%), dependendo da variação do pH (Manzar *et al.*, 2022).

No entanto, a pesquisa está em fase inicial quando se trata da adsorção de compostos farmacêuticos, como cafeína e ciprofloxacino. Considerando os artigos citados, os resíduos avaliados neste trabalho demonstraram ter excelente afinidade para os fármacos de interesse (CFN e CIP), promovendo a adsorção e melhor qualidade da água.

Tabela 7 - Capacidade de adsorção dos fármacos amoxicilina, cafeína, ciprofloxacino e diclofenado utilizando os resíduos I, II, III, IV, V e VI

Adsorvente	qe (mg L ⁻¹)			
	Amoxicilina	Cafeína	Ciprofloxacino	Diclofenado
I	0,001	0,031	1,315	0,000
II	0,220	0,259	3,646	0,544
III	0,000	0,796	0,067	0,677
IV	1,167	0,382	3,939	0,686
V	0,013	0,160	1,518	0,320
VI	0,000	2,664	0,389	0,420

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa forma, este estudo comprovou a eficácia da aplicação de resíduos siderúrgicos como adsorventes na adsorção dos compostos emergentes CIP e CFN em solução aquosa. Os resultados indicaram que os resíduos siderúrgicos demonstraram ser um material eficiente e promissor para essa finalidade, apresentando altas taxas de remoção dos contaminantes. A capacidade de adsorção, destaca o potencial desses materiais em tratamentos de descontaminação de águas residuárias, promovendo uma abordagem sustentável e econômica para o manejo dos contaminantes emergentes.

3.4 Conclusão

Nesse estudo foi possível verificar que os resíduos siderúrgicos empregados como materiais adsorventes demonstraram seletividade para a maioria dos fármacos avaliados. A caracterização mostra que os materiais são compostos em sua maioria por ferro, seguido de cálcio ou silício. Com exceção do VI que possui cerca de 59,05% de Ca. Os espectros de FTIR demonstram bandas de absorção características de magnetita e maghemita para todas as amostras. Os gráficos de DRX indicaram que as amostras são formadas em sua maioria por óxidos de ferro (maghemita, wustita, hematita e magnetita), onde apenas as amostras III e VI também apresentam compostos de óxido de cálcio. O pH_{pzc} dos resíduos siderúrgicos foi relativamente elevado indicando que sua superfície é positiva em uma ampla faixa de pH. Os estudos de caracterização usando espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e área superficial

específica (BET) indicaram que os resíduos consistiam principalmente em óxidos de ferro, e a área superficial não é o fator limitante para a adsorção. A maior afinidade foi identificada ao utilizar os resíduos II, IV e VI, para os compostos CFN e CIP. Conseqüentemente, com base nesta pesquisa, é possível afirmar que os resíduos II, IV e VI exibem potencial para servirem como materiais adsorventes promissores na remoção de compostos orgânicos em soluções aquosas. Portanto, estudos fundamentais de adsorção devem ser conduzidos para os materiais selecionados, a fim de verificar a interação adsorvente e fármacos.

4 VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO CAFEÍNA E CIPROFLOXACINO EM EFLUENTES PARA USO EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

RESUMO

A identificação de compostos emergentes em matriz aquática é de suma importância para a saúde pública e o meio ambiente. Aliado a isso técnicas espectrométricas possibilitam a determinação desses compostos em efluentes de maneira rápida e viável. Para isso foram investigados estudos de validação dos compostos cafeína (CFN), e ciprofloxacino (CIP) por meio das seguintes figuras de mérito: efeito matriz, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e precisão. Como resultado os testes foram realizados em pH 7 a 273 nm para CFN e CIP. Os testes demonstraram que não existe efeito matriz quando comparado às curvas analíticas (com matriz ambiental e sem a matriz ambiental). A linearidade do método é comprovada pelos valores do teste de homocedasticidade, indicando que a curva analítica pode ser avaliada pelo método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO). Os limites de detecção e quantificação foram, respectivamente, de 0,0037 mg L⁻¹ e 0,0050 mg L⁻¹ (LD); 0,0113 mg L⁻¹ e 0,0151 mg L⁻¹ (LQ) para CIP e CFN. A exatidão encontrada variou de 83,41% a 94,01%. O coeficiente de variação do teste de precisão variou de 0,0054 % a 4,6545% (repetibilidade), e 0,3234 % a 4,2587% (precisão intermediária). Dessa forma os métodos desenvolvidos e validados mostraram eficientes na quantificação dos fármacos avaliados.

Palavras-chave: contaminantes emergentes; efluente; validação; cafeína; ciprofloxacino.

ABSTRACT

The identification of emerging compounds in aquatic matrices is of utmost importance for public health and the environment. Spectrometric techniques allow for the determination of these compounds in effluents quickly and feasibly. In this context, studies were conducted to validate the compounds caffeine (CFN) and ciprofloxacin (CIP) using the following figures of merit: matrix effect, linearity, limit of detection, limit of quantification, accuracy, and precision. As a result, the tests were conducted at pH 7 and 273 nm for CFN and CIP. The tests demonstrated that there is no matrix effect when

comparing the analytical curves (with environmental matrix and without the environmental matrix). The method's linearity is confirmed by the homoscedasticity test values, indicating that the analytical curve can be evaluated by the ordinary least squares method (OLS). The limits of detection and quantification were, respectively, 0.0037 mg L⁻¹ and 0.0050 mg L⁻¹ (LOD); 0.0113 mg L⁻¹ and 0.0151 mg L⁻¹ (LOQ) for CIP and CFN. The accuracy found ranged from 83.41% to 94.01%. The coefficient of variation for the precision test ranged from 0.0054% to 4.6545% (repeatability), and 0.3234% to 4.2587% (intermediate precision). Thus, the developed and validated methods proved efficient in quantifying the evaluated pharmaceuticals.

Keywords: emerging contaminants; efluente; validation; caffeine; ciprofloxacin.

4.1 Introdução

A presença de produtos farmacêuticos no ambiente pode ocorrer devido à sua produção, uso e descarte (Bizi; El Bachra, 2020). Onde as principais fontes dessa poluição são advindas principalmente das águas residuais de empresas farmacêuticas, hospitais, centros de pesquisa que desenvolvem novas drogas, e a atividade agrícola, que utiliza medicamentos na pecuária e avicultura (Tran *et al.*, 2017).

Os produtos farmacêuticos estão entre os contaminantes emergentes mais investigados, devido à sua importância ambiental, especialmente devido aos seus impactos no meio ambiente e na saúde humana. Consequentemente, eles podem ser detectados em várias concentrações em amostras como sedimentos, corpos d'água e organismos aquáticos (Álvarez-Ruiz; Picó, 2020; Gavrilescu *et al.*, 2015), resultantes principalmente de fontes de poluição pontual e difusa (Elessawy *et al.*, 2020; Geissen *et al.*, 2015).

Ao serem consumidos, os fármacos passam por processos metabólicos no organismo, com taxas de metabolização variando de 10% a 90%. Uma parte considerável dos componentes ativos contidos nos fármacos é excretada, principalmente através da urina, entrando assim nos sistemas de águas residuais em zonas urbanas ou sendo diretamente liberada no meio ambiente (Bizi; El Bachra, 2020). No caso de resíduos farmacêuticos, observou-se que apenas 18% a 32% poderiam ser degradados pelo tratamento secundário, esse percentual é aumentado para 30% a 65% quando se utiliza o tratamento terciário (Khan *et al.*, 2020).

Portanto, a maioria dos compostos farmacêuticos não é completamente eliminada nos sistemas tradicionais de tratamento de efluentes (Morsi *et al.*, 2020), destacando a notável resistência dessas substâncias e a inadequação das estações de tratamento de águas residuais convencionais para sua remoção, o que resulta em uma limitação na depuração desses contaminantes do meio ambiente (Salazar *et al.*, 2020). Como resultado, os compostos farmacêuticos remanescentes são liberados nos corpos d'água, afetando o ambiente aquático por meio das descargas contínuas dos efluentes das estações de tratamento de águas residuais (Sophia; Lima 2018; Bell *et al.*, 2011; Gavrilescu *et al.*, 2015).

Entre os compostos farmacêuticos, a cafeína (CFN) e o ciprofloxacino (CIP) têm recebido considerável atenção de pesquisadores globalmente. Múltiplos estudos têm documentado a presença dessas substâncias em várias matrizes ambientais, o que é alarmante devido ao seu potencial impacto endócrino em organismos vivos em geral (Tran *et al.*, 2014; Deblonde; Cossu-Leguille; Hartemann, 2011; Li *et al.*, 2020; Almeida-Naranjo *et al.*, 2021; Jurado; Walther; Díaz-Cruz, 2019; Danner *et al.*, 2019; Movasaghi; Yan; Niu, 2019). Por exemplo, a cafeína é um estimulante amplamente consumido, encontrado em produtos como café, chá e bebidas energéticas, e sua presença persistente no ambiente pode afetar a vida aquática (Chen *et al.*, 2021; Rathi; Kumar; Show, 2021). Por outro lado, o ciprofloxacino é um antibiótico amplamente utilizado, cuja presença no ambiente pode contribuir para a resistência antimicrobiana, representando uma preocupação adicional em termos de saúde pública e ambiental (Hayes *et al.*, 2022; Halling-Sorensen *et al.*, 2000; Oldenkamp; Beusen; Huijbregts, 2019; Timofeeva; Tyukalova; Timofeev, 2022). Esses compostos farmacêuticos ressaltam a importância de monitorar e abordar os impactos deles no meio ambiente.

Existem diversas técnicas para a determinação de compostos farmacêuticos, como a cromatografia líquida e a cromatografia gasosa, embora essas técnicas sejam excelentes em termos de precisão e sensibilidade, exigem insumos e um sistema de extração, o que pode tornar o processo mais caro e demorado. Enquanto isso, a espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV/Vis) apresenta diversas vantagens associadas a essa técnica como ser de simples operação, baixo custo na aquisição no equipamento e manutenção (Weinert; Pezza; Pezza 2008). Sendo considerada um dos métodos utilizados para análise quantitativa em laboratórios químicos ambientais, forenses e clínicos em todo o mundo (Paiva, 2012).

As técnicas espectrofotométricas são baseadas na absorção da energia eletromagnética, podendo ser dividida em ultravioleta, visível e infravermelho. Medidas de absorção nas regiões ultravioleta e visível são amplamente disseminadas para a identificação e determinação de diversas espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas. Possuindo limites de detecções de 10^{-4} a 10^{-5} mol L⁻¹ podendo chegar a 10^{-7} mol L⁻¹ (Skoog *et al.*, 2008). Diante disso, a identificação de diversas substâncias farmacêuticas pode ser realizada por espectrofotometria nas regiões UV/VIS, onde requer soluções com concentração na ordem de 10 µg mL⁻¹ da substância (BRASIL, 2010b).

O método de espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV/Vis) é simples e econômico, mas ainda assim capaz de identificar esses compostos seguindo os parâmetros de desempenho: efeito matriz, linearidade, Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ), exatidão, Precisão (repetibilidade, e precisão intermediária) (INMETRO, 2020; BRASIL 2017b).

Portanto, o objetivo deste estudo foi desenvolver e validar dois métodos de determinação de ciprofloxacino e cafeína em efluentes domésticos usando espectrofotometria UV/Vis, e realizar estudos de adsorção com a matriz ambiental dopada com os fármacos cafeína e ciprofloxacino utilizando resíduos siderúrgicos como adsorvente.

4.2 Metodologia

4.2.1 Reagentes

Os fármacos CFN e CIP foram adquiridos da Sigma-Aldrich (EUA), as informações químicas e estruturais são descritas na Tabela 8. Para a preparação e quantificação dos respectivos fármacos, foram preparadas soluções estoque de 100 mg L⁻¹.

Tabela 8 - Estruturas químicas, identificação e informações relevantes dos fármacos utilizados como compostos-alvo no desenvolvimento deste projeto

Nome:	CFN	CIP
N° CAS:	58-08-2	85721-33-1
Fórmula molecular:	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃
Massa Molar:	194,19	331,34
log Kow:	0,01 -0,07	0,28 - 1,24
log koc:	2,87 e 3,89	61.000
pKa	14	6,09 e 8,74
Solubilidade em água:	2,16X10 ⁺⁴ mg/L at 25 °C	30,000 mg/L at 20 °C

Fonte: Elaborado pelo autor com os dados PubChem (2024).

4.2.2 *Análise espectrofotometria UV-Vis*

As diluições das soluções de CFN e CIP tiveram seus espectros de absorção molecular verificado no intervalo de 190 a 800 nm em um Espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-1650, utilizando-se de cubeta de quartzo com 1 cm caminho óptico Figura 18. Em todas as análises espectrofotométricas foram obedecidas a Lei de Lambert-Beer.

Figura 18 - Espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-1650



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.3 *Matriz ambiental*

A matriz ambiental utilizada na validação é o efluente doméstico proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto do Conjunto Sumaré (Figura 19), localizado na Região Metropolitana da cidade de Fortaleza, gerenciadas pela Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE). O tratamento do efluente realizado na ETE Conjunto Sumaré consiste em decanto-digestores seguidos de filtros anaeróbios de fluxo ascendente. A amostra é coletada antes da etapa de cloração. O efluente final sofre desinfecção por cloração e, posteriormente, é lançado em seu destino final.

Figura 19 - Estação de Tratamento de Esgoto do Conjunto Sumaré



Fonte: Google maps (2022).

4.2.4 Desenvolvimento e otimização do método analítico

4.2.4.1 Preparo da amostra ambiental

A matriz ambiental utilizada nas etapas de validação do método analítico e estudos adsortivos foram centrifugadas a 1500 rpm por 600 segundos, com auxílio da Centrifuga de Bancada sem Refrigeração - SL-700 da empresa SOLAB, após filtrada utilizando um filtro de acetato de celulose com diâmetro 47 mm e porosidade de 0,45µm (Millipore). Esse processo tem por intuito remover materiais suspensos na matriz e evitar possíveis interferentes na técnica espectrofotométrica.

4.2.4.2 Escolha do pH e determinação do comprimento de onda de máxima absorbância

A verificação dos espectros para os diferentes pH foi realizada utilizando um espectrofotômetro, efetuando-se uma varredura espectral de 190 a 800 nm para cada substância. Para isso foram preparadas diluições de 1 e 5 mg L⁻¹, a partir das soluções estoques de CFN e CIP, a qual foram ajustadas com soluções de NaOH 1 mol L⁻¹ e HCl

1 mol L⁻¹ para diferentes faixas de pH (3, 6, 9 e 12), com o intuito de determinar os valores dos comprimentos de máximo de absorção para cada composto e para avaliar as mudanças espectrais em função do pH.

4.2.5 Validação do método analítico

Os métodos por espectrofotométrico UV/Vis foram validados conforme alguns documentos usualmente utilizados: o documento oficial DOQ- CGCRE-008 de 04/2020 rev. 08 do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), e a resolução Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) n° 166, de 24 de Julho de 2017. A validação tomou em conta as figuras de mérito: Efeito matriz, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e precisão, conforme descrito a seguir:

4.2.5.1 Efeito matriz

A avaliação do efeito matriz foi realizada por meio da comparação estatística das inclinações (coeficientes angulares), onde uma curva foi preparada utilizando a matriz ambiental dopada com os analitos de interesse (calibração por superposição da matriz) e outra curva analítica dopada com os analitos de interesse sem a matriz ambiental (calibração por padronização externa). Para isso foram construídas curvas de calibração com seis níveis de concentrações dos CEs estudado, sendo a faixa de trabalho entre 0,2 mg L⁻¹ a 10 mg L⁻¹, com 3 replicatas por nível. Para cada reta (com matriz ambiental e sem a matriz ambiental) será determinada uma equação de regressão da mesma maneira que a linearidade conforme a Equação 30.

$$y = a + bx \quad (30)$$

onde: y= resposta medida (sinal instrumental como absorbância, altura ou área do pico, etc.); x= concentração; a: coeficiente linear (interseção com o eixo y, quando x = 0); b= coeficiente angular (inclinação da curva analítica = sensibilidade).

Os dados das inclinações das curvas serão avaliados estatisticamente por meio do Teste F (Fisher-Snedecor) que avalia a homogeneidade das variâncias (Equação 31) e Teste t de Student (Equação 32) que avalia a homogeneidade das médias.

$$F = \frac{S_{i,1}^2}{S_{i,2}^2} \quad (31)$$

onde $S_{2i,1}$ e $S_{2i,2}$ = variâncias dos coeficientes angulares das curvas analíticas nas amostras em solvente puro (não matrizadas) e nos extratos das amostras fortificados (amostras matrizadas).

$$t_{cal} = \frac{|a_{i,1} - a_{i,2}|}{\sqrt{S_{comb}^2 \left(\frac{1}{n_{i,1}} + \frac{1}{n_{i,2}} \right)}} \quad (32)$$

onde, $a_{i,1}$ e $a_{i,2}$ são as médias dos coeficientes angulares; $s_{a,1}^2$ e $s_{a,2}^2$ são os desvios padrão dos coeficientes angulares; $n_{i,1}$ e $n_{i,2}$ correspondem ao número de réplicas analisadas em cada grupo de amostras (analito em solvente puro e analito em amostra matrizada) no nível de concentração i (BRASIL, 2011). Para o caso específico do estudo de efeito matriz considerado, o desvio padrão combinado pode ser calculado pela Equação 33.

$$S_{Comb}^2 = \frac{(n_{i,1}) \times S_{a,1}^2 + (n_{i,2}) \times S_{a,2}^2}{(n_{i,1} + n_{i,2} - 2)} \quad (33)$$

4.2.5.2 Linearidade

A linearidade de um método deve ser demonstrada por meio de sua capacidade de obter respostas analíticas diretamente proporcionais à concentração de um analito em uma amostra (ABNT 14029, 2016). Para isso, foram construídas curvas de calibração utilizando a matriz ambiental dopada com os analitos de interesse (padronização externa com superposição de matriz), contendo seis níveis de concentração, variando entre 0,2 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹, com 3 réplicas por nível dos compostos de interesse (CEs) avaliados, buscando-se um comportamento linear entre a concentração do fármaco e a absorvância, estabelecendo a faixa de trabalho analiticamente válida para a quantificação.

A linearidade de um método não pode ser determinada apenas pela inspeção do gráfico da resposta em função da concentração do analito. Antes de realizar a regressão linear, é importante verificar a presença de valores aberrantes por meio do teste de

Grubbs, assim como a homocedasticidade utilizando o teste de Cochran. A linearidade foi determinada pelo coeficiente de correlação (R), obtido a partir do gráfico que relaciona a resposta do equipamento às concentrações do analito. Para estimar os coeficientes das curvas analíticas, foi utilizada a equação da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados ordinários (INMETRO, 2020).

4.2.5.3 Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)

Os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) foram estimados a partir da curva analítica, utilizando as seguintes equações pelo método simplificado (INMETRO, 2020). Expressos na Equação 34 e Equação 35.

$$LD = 3,3 \frac{s}{b} \quad (34)$$

$$LQ = 10 \frac{s}{b} \quad (35)$$

onde, o s é o desvio padrão da resposta do branco; e b é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica (BRASIL, 2017a).

4.2.5.4 Exatidão

A determinação da exatidão foi realizada por meio de estudos de recuperação. As amostras foram fortificadas com concentrações conhecidas dos analitos em três níveis diferentes (1 mg L^{-1} , 5 mg L^{-1} e 10 mg L^{-1}) dentro da faixa de uso do método, em seis réplicas por nível, com o objetivo de verificar as concentrações finais obtidas dentro da faixa de linearidade do método (BRASIL, 2017a). Os valores de recuperação, expressos em porcentagem, foram determinados a partir das respostas analíticas obtidas das soluções finais em relação à quantidade teórica de padrão adicionado, sendo calculados conforme a seguinte Equação 36.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{(C_1 - C_2)}{C_3} \times 100 \quad (36)$$

onde: C_1 = concentração do analito na amostra fortificada; C_2 = concentração do analito na amostra não fortificada; C_3 = concentração do analito adicionado à amostra fortificada.

4.2.5.5 Precisão

A precisão é um critério essencial de validação, pois representa a repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados obtidos a partir de um método de análise. Para os testes de repetibilidade, foram utilizados os dados do ensaio de recuperação. Como as amostras foram processadas e injetadas no mesmo dia, esses valores puderam ser considerados como repetibilidade. Já a precisão intermediária foi avaliada em três níveis (baixo, médio e alto), com 6 repetições para cada nível, onde cada amostra foi preparada de forma independente em 3 dias consecutivos.

Neste estudo, a precisão foi expressa por meio do coeficiente de variação (CV) das medidas de absorbância em cada concentração, no comprimento de onda específico dos analitos. O coeficiente de variação foi calculado a partir dos valores de média e desvio padrão, conforme a seguinte equação 37.

$$CV = \frac{DP}{CMD} 100 \quad (36)$$

Onde, o DP é o desvio padrão e CMD, a concentração média determinada.

4.2.6 Testes de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados para verificar a interação dos adsorvatos com os adsorventes, tanto na presença quanto na ausência da matriz ambiental, para os analitos de interesse (CFN e CIP). As soluções adsorptivas foram preparadas utilizando a matriz ambiental dopada com os analitos de interesse, bem como outra solução contendo apenas os analitos, sem a matriz ambiental. Para isso, uma solução de 20 mL com concentração de 50 mg L⁻¹ de cada fármaco (CFN e CIP) foi mantida em contato com diferentes resíduos siderúrgicos (carepa de placa - II, pó do coletor do alto-forno - IV e pó do sistema de despoeiramento do reator Kanbara - VI) por 48 horas a 110

rpm, em um shaker metabólico Dubnoff (Marcone - Modelo: Ma-095) a 25°C, com pH ajustado para 7, utilizando hidróxido de sódio (NaOH 0,1M) e ácido clorídrico (HCl 0,1M).

Ao final do período de contato, as amostras foram filtradas por membranas de acetato de celulose com porosidade de 0,45 μm , utilizando uma bomba de vácuo. Em seguida, foram centrifugadas e submetidas à leitura em um espectrofotômetro UV/Visível, conforme o método analítico validado. Os resultados foram avaliados por meio do cálculo da capacidade de adsorção (q_e) e do percentual de remoção (R%), por meio das Equações 1 e 2).

4.3 Resultados e discussões

4.3.1 Desenvolvimento do método analítico

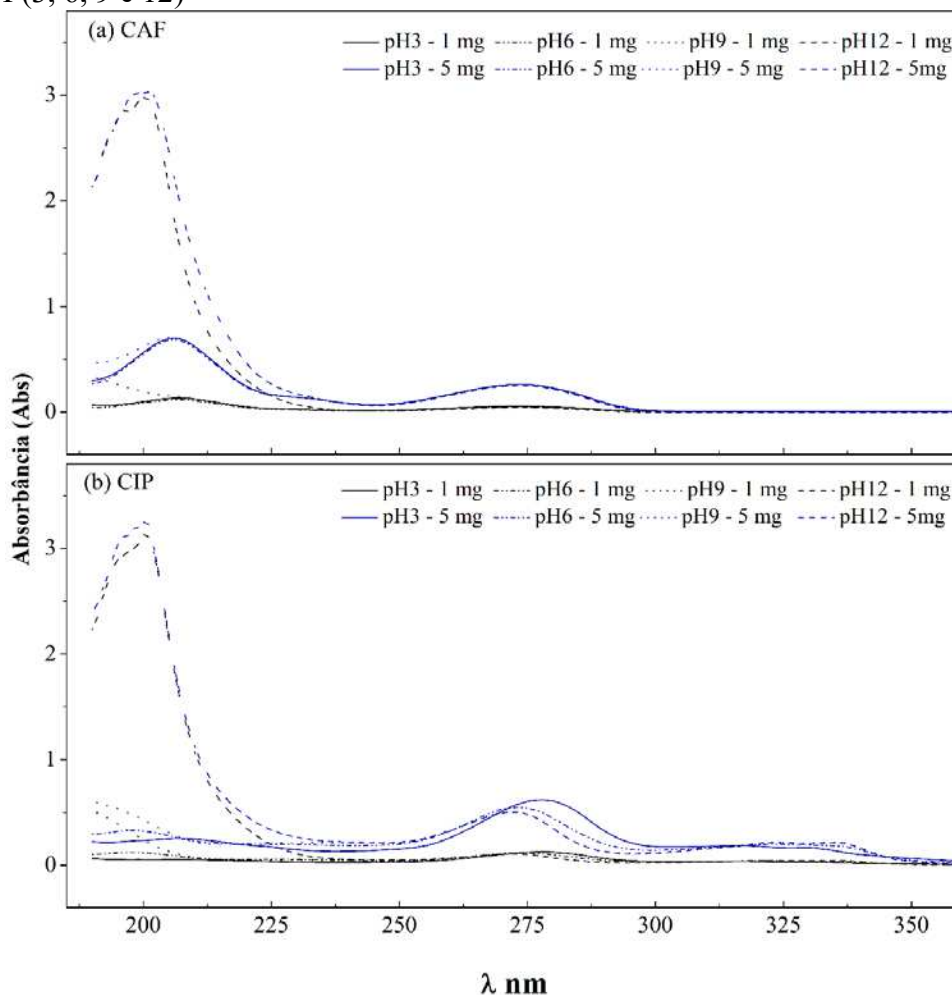
4.3.1.1 Determinação do comprimento de onda máximo de absorção para os compostos em diferentes pHs

Os espectros de CFN e CIP nas concentrações de 1 mg L⁻¹ e 5 mg L⁻¹, ajustados para diferentes valores de pH (3, 6, 9 e 12), são mostrados no Gráfico 5. Observa-se que a molécula de CFN apresenta dois picos bem definidos, em λ 207 nm (pico I) e 273 nm (pico II), para valores de pH variando de 3 a 9. Em pH 12, o pico I sofre um pequeno deslocamento para comprimentos de onda mais curtos (λ 200 nm), enquanto o pico II não apresenta alteração no comprimento de onda máximo nem na altura, permanecendo em 273 nm. Isso indica que o pico II é estável em diferentes pH. Além disso, o espectro típico da CFN, reportado em diversos estudos, é encontrado em ± 273 nm (Ngeno *et al.*, 2016; Santos *et al.*, 2019; Melo *et al.*, 2020).

O pKa e o pH influenciam diretamente na especiação química dos contaminantes, onde a forma protonada prevalece quando $\text{pH} < \text{pKa}$ (Riguetto *et al.*, 2020). A CFN possui características tanto ácidas quanto básicas, com valores de pKa em torno de 1 e 14. Embora a ionização parcial em formas catiônicas e aniônicas possa ocorrer, a CFN não apresenta um pKa convencionalmente mensurável, como ocorre com ácidos e bases clássicos, devido à sua estrutura química complexa (Beltrame *et al.*, 2018). Em termos de especiação química, a CFN permanece neutra em um amplo intervalo de pH, pois não possui grupos funcionais que ionizam significativamente em condições fisiológicas, ao contrário de moléculas que contêm grupos carboxílicos ou aminas que

ionizam em pHs específicos. Assim, a especiação química da cafeína não varia significativamente com o pH, mantendo-se predominantemente na forma neutra (não ionizada) (Portinho; Zanella; Feris, 2017).

Gráfico 5 - Varredura de 190 a 880 nm dos fármacos CFN e CIP em diferentes faixas de pH (3, 6, 9 e 12)



Fonte: Elaborada pelo autor.

O pKa e o pH influenciam na especiação química de contaminantes, onde a forma protonada existirá quando $\text{pH} < \text{pKa}$ (Riguetto *et al.*, 2020). A CFN possui tanto características ácidas quanto básicas, com valores de pKa de 1 e 14. Embora a ionização parcial em formas catiônicas e aniônicas possa ocorrer, ela não possui um pKa convencionalmente mensurável como os ácidos e bases clássicos, devido à sua estrutura química complexa (Beltrame *et al.*, 2018). Em termos de especiação química, a CFN é principalmente neutra em um amplo intervalo de pH. Isso ocorre, pois a CFN não tem grupos funcionais que ionizam de maneira significativa em condições fisiológicas, ao contrário de outras moléculas que possuem grupos carboxílicos ou aminas que ionizam

em pH específico. Portanto, a especiação química da cafeína não varia significativamente com o pH, mantendo-se predominantemente na forma neutra (não ionizada) (Portinho; Zanella; Feris, 2017).

Atualmente os valores de pH para lançamento direto de efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários são dados pela Resolução CONAMA N° 430/2011, nela é estipulado que o pH pode variar de 5 a 9. Dessa forma, os testes de validação serão conduzidos em pH neutro, onde o efluente será ajustado para pH 7, com soluções de NaOH 1 mol L⁻¹ e HCl 1 mol L⁻¹. Além do mais o espectro máximo de CFN em 273 nm não sofre modificação devido a variação de pH.

Os espectros de CIP também podem ser verificados no Gráfico 5. É possível observar 3 picos de bandas máximas de absorção ao longo da varredura (190 a 800 nm). O pico I em pH variando de 3 a 9 (pH), não é tão definido pois se encontra com espectro de absorbância máximo <190 nm, já para o pH12 para ambas as concentrações o pico I apresentou comprimento de onda no máximo de absorção em 200 nm, acompanhado de um acréscimo significativo no valor da absorbância em relação aos demais pHs (3-9) avaliados. Em espectrometria UV-Vis, somente radiações com $\lambda > 200$ nm encontram aplicações práticas, visto que radiação com comprimentos de onda menores pode ser absorvida pela água ou por outras espécies presentes no ar. Desta forma, espectrômetros para medidas abaixo de 200 nm requerem sistemas ópticos purgados para a remoção destas espécies absorventes (Filho *et al.*, 2010). Quanto aos Picos II e III, é possível verificar que o comprimento de onda do máximo de absorção ocorre um leve deslocamento com a variação do pH. Assim, no pico II a variação do pH deu respectivamente os seguintes comprimento de onda do máximo de absorção 278 nm (pH3), 273 nm (pH6), 272 nm (pH9) e 272 nm (pH12). Para o pico III os comprimentos de onda do máximo de absorção foram 316 nm (pH3), 323 nm (pH6), 323 nm (pH9) e 323 (pH12). Quimicamente, os deslocamentos do comprimento de onda do máximo de absorção estão relacionados com as diferenças nas estruturas provocadas pelas mudanças na acidez do meio, resultando em espectro de absorbância diferentes.

O CIP pode ser uma forma catiônica, uma forma neutra ou uma forma aniônica em diferentes valores pH de uma solução. Portanto, a adsorção de CIP no adsorvente é altamente dependente do pH. O CIP possui dois pKa (pKa1 = 6,1, pKa2 = 8,7), assim existem dois locais de ligação ao próton. Quando o pH < pKa1, a principal espécie presente é a forma protonada (HCIP⁺). Quando pKa1 < pH < pKa2, as principais

espécies são as formas neutras (CIP^0). Quando $pH > pKa_2$, as principais espécies são as formas aniônicas (CIP^-) (Nurchi *et al.*, 2016; Bizi; El Bachra, 2020).

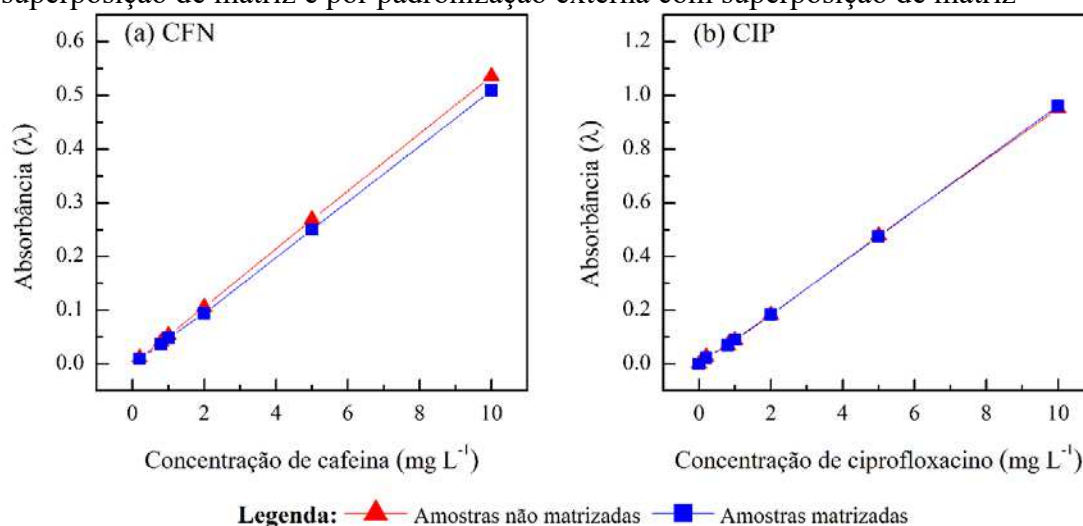
Na literatura o comprimento de onda para o CIP normalmente varia de 271 a 278 nm. Tais como 278 nm para CIP detectado em diversos estudos avaliaram CIP em efluente (Perini, 2013), 273 nm para CIP em solução sintética (Peng *et al.*, 2016; Perini, 2013; Liyanage, 2020). Portanto, o comprimento de onda máximo será de 273 nm, uma vez que os testes de validação serão conduzidos em um ambiente de pH neutro.

4.3.2 Validação do método analítico

4.3.2.1 Efeito Matriz

A regressão das curvas de calibração na matriz ambiental (amostra matrizadas) e sem a matriz ambiental (não matrizadas), dopada para CFN e CIP conforme a metodologia pode ser verificada no Gráfico 6. Avaliando visualmente pode-se perceber que ambas as curvas são paralelas entre si.

Gráfico 6 - Curvas analíticas obtidas para os compostos por padronização externa sem superposição de matriz e por padronização externa com superposição de matriz



Fonte: Elaborado pelo autor.

Estatisticamente o efeito matriz foi verificado por meio do Teste F (Fisher-Snedecor) e o Teste t (Student). O teste F avalia a igualdade estatística das variâncias dos coeficientes angulares (S^2_{a1} e S^2_{a2}). Se o valor de $F_{calculado}$ for menor que $F_{critico}$ (valor de F tabelado de acordo com os graus de liberdade), as variâncias dos interceptos podem ser

consideradas estatisticamente iguais. Portanto o valor F_{critico} para 2 graus de liberdade ($gl=N-1$) é de 19 para um nível de 95% de confiança. O teste t (Student) compara as inclinações (coeficiente angulares) das curvas analíticas. Se as inclinações dessas duas curvas de regressão linear não diferirem significativamente, não há efeito de matriz, o que pode ser observado graficamente pelo paralelismo aproximado das duas curvas (INMETRO, 2020). Dessa forma é necessário comparar o $t_{\text{calculado}}$ do teste t com o valor do t_{critico} (valor de t tabelado de acordo com os graus de liberdade). Assim, o valor do t_{critico} é 2,776 para 4 graus de liberdade ($N_{i,1} + N_{i,2} - 2$) para um nível de 95% de confiança.

Assim para os dados do teste F e teste t foram verificamos as hipóteses nula (H_0) e alternativa (H_1):

$$\begin{cases} H_0 = a_1 = a_2 \\ H_1 = a_1 \neq a_2 \end{cases}$$

H_0 : Os coeficientes angulares são estatisticamente iguais;

H_1 : Os coeficientes angulares são estatisticamente diferentes.

Os resultados dos testes F e testes t para as curvas analíticas obtidas para os compostos por padronização externa sem superposição de matriz e por padronização externa com superposição de matriz, para CIP e CFN, podem ser verificados na Tabela 9.

Tabela 9 - Dados estatísticos do teste F (Fisher-Snedecor) e teste t (Student) para amostras matrizadas e não matrizadas para os compostos cafeína e ciprofloxacino

CFN			
	Coefficiente angular	Teste F	Teste t
Amostras em solvente puro (não matrizadas)	0,0536	0,6877	1,99
Amostras fortificados (amostras matrizadas).	0,0510		
CIP			
	Coefficiente angular	Teste F	Teste t
Amostras em solvente puro (não matrizadas)	0,0952	0,4928	0,74
Amostras fortificados (amostras matrizadas).	0,0961		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de F calculado e t calculado são menores que os valores dados para F crítico e t crítico, conforme os graus de liberdade, para um nível de confiança de 95%. Dessa forma, não se rejeita a hipótese nula, o que permite afirmar que não há diferença significativa entre as curvas de calibração. O nível de significância é maior que 5%, confirmando que não existe efeito matriz para os analitos CIP e CFN na matriz ambiental. Portanto, as curvas analíticas podem ser consideradas estatisticamente iguais, o que é corroborado pelo paralelismo das retas de regressão linear, conforme observado no Gráfico 6.

4.3.2.2 Linearidade

A avaliação da linearidade para os diferentes métodos foi realizada através de 3 curvas de calibração por padronização externa com superposição de matriz para CIP e CFN em sete diferentes níveis de concentrações (0,2; 0,5; 0,7; 1; 2,5; 5 e 10 mg L⁻¹) (Tabela 10 e Gráfico 7).

Tabela 10 - Valores das absorbâncias das 3 curvas analíticas de CFN e CIP e suas médias nos diferentes níveis

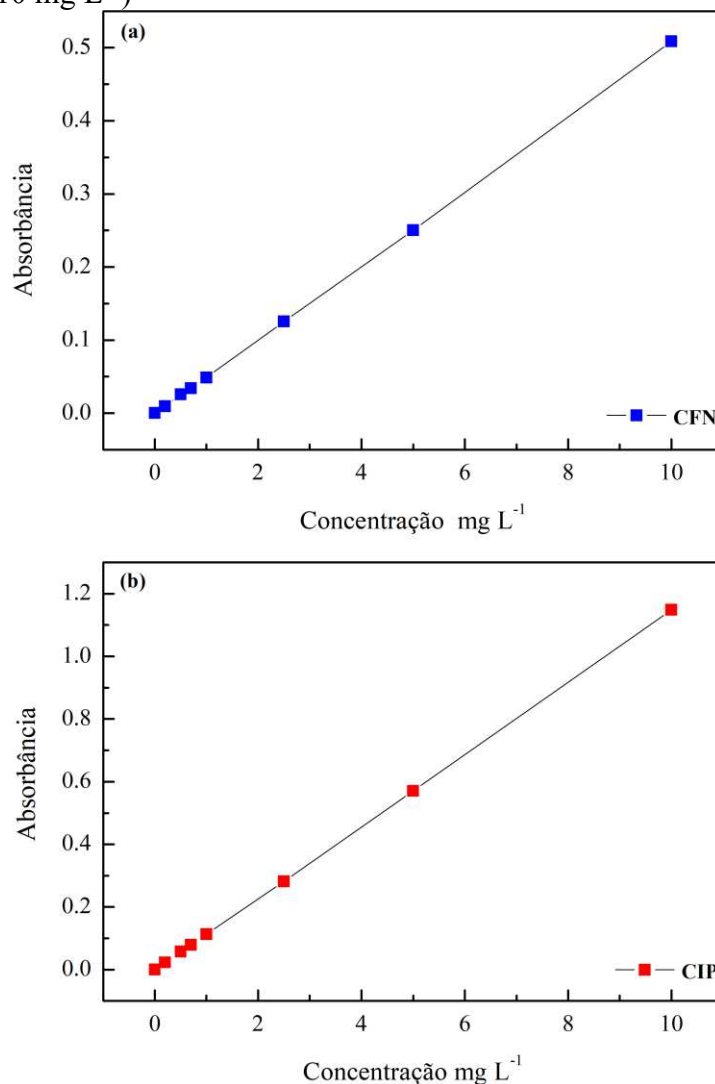
Compostos	Concentração teórica (mg L ⁻¹)	1º Curva (Absorbância)	2º Curva (Absorbância)	3º Curva (Absorbância)	Média
CFN	0,2	0,0112	0,0088	0,0088	0,0096
	0,5	0,0272	0,0253	0,0242	0,0256
	0,7	0,0339	0,0331	0,0356	0,0342
	1	0,0507	0,0464	0,0493	0,0488
	2,5	0,1239	0,1246	0,1277	0,1254
	5	0,2478	0,2474	0,2556	0,2503
	10	0,5023	0,4990	0,5248	0,5087
CIP	0,2	0,020	0,0259	0,0242	0,023
	0,5	0,051	0,0559	0,0656	0,058
	0,7	0,068	0,0801	0,0885	0,079
	1	0,094	0,124	0,1226	0,114
	2,5	0,236	0,2947	0,314	0,281
	5	0,480	0,6023	0,6305	0,571
	10	0,937	1,2137	1,2943	1,148

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores experimentais obtidos para a construção da curva analítica, por meio da análise da absorbância em triplicata de cada um dos 7 pontos, são apresentados

na Tabela 10. Após a realização da análise em triplicata e o cálculo das médias, foi possível construir a curva analítica utilizando o software Origin (Gráfico 7).

Gráfico 7 - Curva de correlação entre absorção máxima em função da concentração de CFN (a) e CIP (b) na faixa de 0,2 mg L⁻¹ a 10 mg L⁻¹ (n=3), e Conjunto de espectros de absorção no UV-VIS para CFN (c) e CIP (d) por padronização externa com superposição de matriz em diferentes concentrações (0,2 mg L⁻¹ - 10 mg L⁻¹)



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos dados obtidos é necessário verificar a existência de valores extremos e a homocedasticidade dos dados, a fim de definir qual o modelo de regressão deve ser utilizado.

4.3.2.3 Teste de Grubbs

O teste de Grubbs, também conhecido como teste de valores aberrantes de Grubbs, é uma técnica estatística utilizada para detectar valores atípicos em um conjunto de dados. Esse teste é particularmente útil quando se trabalha com amostras relativamente pequenas, onde a presença de um ou mais valores aberrantes pode distorcer significativamente os resultados de análises subsequentes. Para verificar a presença de valores aberrantes pelo teste de Grubbs foi considerando as seguintes hipóteses:

$$\begin{cases} H_0 = \text{não possui valores atípicos} \\ H_1 = \text{pelo menos um valor atípico,} \end{cases}$$

Onde a hipótese nula (H_0) afirma que não há valores atípicos no conjunto de dados, e a hipótese alternativa (H_1) afirma que existe pelo menos um valor atípico no conjunto de dados. Os resultados são verificados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados obtidos para o teste de Grubbs

C mg L ⁻¹	MÉD (abs)	CIP		MÉD	CFN	
		DESVPD	G'high		DESVPD	G'high
0,2	0,02	0,00	0,81	0,01	0,00	1,15
0,5	0,06	0,01	1,10	0,03	0,00	1,08
0,7	0,08	0,01	0,93	0,03	0,00	1,10
1	0,11	0,02	0,62	0,05	0,00	0,87
2,5	0,28	0,04	0,80	0,13	0,00	1,14
5	0,57	0,08	0,74	0,25	0,00	1,15
10	1,15	0,19	0,78	0,51	0,01	1,15

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores críticos dados pela tabela de Grubbs; N=3 para 95% é igual a 1,15. Assim, a análise dos valores máximos de cada amostra indica a inexistência de resultados discrepantes, uma vez que o valor obtido de G experimental é igual ou inferior ao valor crítico para um nível de significância de 0,05%. Dessa forma aceita a hipótese nula, devido a ausência de valores aberrantes.

4.3.2.4 Avaliação da homocedasticidade

Para avaliar se os dados são homocedásticos, ou seja, se as variâncias são constantes ou não, foi aplicado o teste de Cochran. As hipóteses são:

$$\begin{cases} H_0 = \sigma_{y1}^2 = \sigma_{y2}^2 = \sigma_{y3}^2 \dots = \sigma_{yn}^2 \\ H_1 = \text{pelo menos um dos } \sigma_{yi}^2 \text{ diferente,} \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, n$$

A hipótese nula (H_0) é que as variâncias sejam todas iguais e a hipótese alternativa (H_1) é que pelo menos uma das variâncias seja diferente das outras. Na Tabela 12 são apresentados os resultados do $C_{\text{calculado}}$ e $C_{\text{crítico}}$ para o nível de significância de 5% do teste de Cochran para os métodos validados.

Tabela 12 - Avaliação da homocedasticidade pelo teste de Cochran

Método	$C_{\text{calculado}}$	$C_{\text{crítico}}$
CFN	0,3553	0,5612
CIP	0,4146	0,5612

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme apresentado na Tabela 12, os valores de $C_{\text{calculado}}$ do teste de Cochran foram menores que o $C_{\text{crítico}}$. Assim, se $C_{\text{calculado}} < C_{\text{crítico}}$, aceita-se a hipótese nula. Ou seja, aceitou-se a hipótese nula que diz que o modelo é homocedástico e as variâncias são constantes para todos os níveis.

A escolha do método dos mínimos quadrados a ser utilizado deve considerar variâncias dos resultados de y para cada valor de x . Dessa forma, se a variância de y for constante (homocedasticidade), pode-se utilizar o método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO). Caso sejam observadas alterações de variância de y (heterocedasticidade), é recomendável a utilização do método dos mínimos quadrados ponderados (MMQP), para não gerar resultados tendenciosos (BRASIL, 2017). Como os dados são homocedásticos será utilizada o MMQO.

4.3.2.5 Ajuste do modelo linear

As análises de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados ordinários para as curvas analíticas de CFN e CIP, bem como as equações da reta, coeficiente de determinação e correlação são apresentadas na Tabela 13. O ajuste por mínimos quadrados para o método espectrofotométrico para CFN e CIP revelaram

excelentes coeficientes de determinação (r^2) de 0,9999 e 1,0000 e coeficiente de correlação 1,0000 e 1,0000, respectivamente. Podendo-se concluir que os valores obtidos nos ensaios da linearidade seguem uma correlação linear positiva.

Tabela 13 - Curvas de calibração dos analitos, faixa linear, coeficientes de determinação e coeficientes de correlação

Composto	Equação da reta	r	r ²
CFN	$Absorbância = 0,0509 \times concentração - 0,0014$	1,0000	0,9999
CIP	$Absorbância = 0,1148 \times concentração - 0,0016$	1,0000	1,0000

Fonte: Elaborado pelo autor.

No entanto, para que seja comprovado que y realmente varia em função de x (comprovação fundamental para a linearidade), é necessário demonstrar que a variação devida à regressão (modelo) é suficientemente maior que a devida ao erro (resíduos). Essa comprovação é obtida por meio da análise de variância (Anova) que permite avaliar se uma determinada reta de regressão estimada explica satisfatoriamente a relação existente entre a concentração e o sinal. Dessa forma, as avaliações da significação dos modelos obtidos para os métodos espectrofotométrico, foi realizada através do teste F da ANOVA, testando as seguintes hipóteses:

$$\begin{cases} H_0: \text{coeficiente angular igual à zero;} \\ H_1: \text{coeficiente angular diferente de zero.} \end{cases}$$

Comparando-se o valor de F com um valor crítico, toma-se a decisão de aceitar ou rejeitar a hipótese nula onde $b=0$. A

Tabela 14 apresenta a ANOVA para o modelo linear dos métodos validados.

Tabela 14 - ANOVA para o método espectrofotométrico (CFN e CIP)

ANOVA CFN					
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	1	0,1978	0,1978	77414,27	1,1381E-11
Resíduo	5	1,2778E-05	2,5556E-06		
Total	6	0,1978			
ANOVA CIP					
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	1	1,0083	1,0083	171034,68	1,5688E-12
Resíduo	5	2,9476E-05	5,895E-06		
Total	6	1,0083			

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para ambos os métodos o $F_{\text{calculado}}$ da ANOVA foi significativo e maior que o F_{tabelado} , não rejeitou-se a significância do modelo linear ao nível de 5%. Sendo assim, aceitou-se a hipótese alternativa de que o coeficiente angular é diferente de zero, e y efetivamente varia em função de x e que o método pode ser considerado linear.

4.3.2.6 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Os limites de detecção e de quantificação foram estimados por meio da curva analítica construídas na avaliação da linearidade para CIP e CFN conforme as equações 34 e 35. Os valores calculados são indicados na Tabela 15.

Tabela 15 - Limite de detecção e limite de quantificação de CFN e CIP estimados pela curva analítica

Analito	Faixa linear (mg L)	Coefficiente Angular	LD (mg L)	LQ (mg L)	DV
CFN	0,2-10	0,0509	0,0037	0,0113	0,0001
CIP	0,2-10	0,1148	0,0050	0,0151	0,0002

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os métodos demonstraram ser sensíveis, com valores para LD e LQ respectivamente de 0,0037 mg L⁻¹ (LD) e 0,0113 mg L⁻¹ (LQ) para CFN, e 0,0050 mg L⁻¹ (LD) e 0,0151 mg L⁻¹ (LQ) para CIP. Pode-se observar pelos dados da Tabela 15 que a sensibilidade foi maior para CFN do que para CIP.

4.3.2.7 Exatidão

Os resultados de exatidão obtidos são apresentados na Tabela 16 e expressos como a porcentagem de recuperação do analito adicionado e o desvio padrão relativo (DPR %). A exatidão do método reflete a concordância entre o valor real do analito e o valor determinado pelo processo analítico, sendo frequentemente avaliada por meio de ensaios de recuperação. Existem faixas recomendáveis para os valores de recuperação, conforme o nível de concentração utilizado para o analito. Um exemplo é a norma ABNT NBR 14029:2016, que trata da validação de métodos na área de agrotóxicos e produtos afins, estabelecendo critérios de recuperação aceitáveis para diferentes concentrações do analito na amostra.

Diante disso, os ensaios de recuperação para as concentrações de 1 mg L⁻¹, 5 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹ indicarão bons resultados conforme os critérios de aceitação para recuperação visto que variaram 83,41% a 94,34% respectivamente para CIP e CFN. A norma ABNT NBR 14029:2016, dispõe que o valor de recuperação seja entre 80% a 110%, dessa forma embora a maioria dos valores de recuperação encontrada sejam menores que 100%, os mesmos podem ser considerados aceitáveis devido o nível de concentração dos analitos presentes nas amostras.

Tabela 16 - Valores de concentração e respectivas estatísticas obtidas nos testes de exatidão

	Teórico	Concentrações das soluções (mg. L ⁻¹)						Dados Estatísticos		
				Experimental				Média	DPR	R (%)
CIP	1	0,8310	0,8423	0,7970	0,8728	0,8197	0,8432	0,8343	0,0279	83,41
	5	4,5810	4,5226	4,5279	4,4939	4,4782	4,5009	4,5174	0,0073	90,34
	10	8,7883	8,9103	8,8937	8,8641	8,8589	8,9416	8,8762	0,0054	88,76
CFN	1	0,8674	0,9695	0,8851	0,9971	0,9715	0,9715	0,9437	0,0465	93,69
	5	4,6090	4,7230	4,7525	4,6542	4,7014	4,7642	4,7007	0,0116	94,01
	10	9,3910	9,4028	9,3694	9,5717	9,4283	9,4165	9,4299	0,0070	94,30

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.2.8 Precisão

A precisão foi avaliada pelos estudos de repetibilidade e precisão intermediária. Os resultados desses testes estão mostrados na Tabela 17 -.

Tabela 17 - Dados de repetibilidade e precisão intermediarias para os fármacos CIP e CFN

Analito	Concentração (mg. L ⁻¹)	Precisão			
		Repetibilidade		Precisão intermediária	
		S	CV (%)	S	CV (%)
CIP	1	0,2322	2,7854	0,0049	4,4701
	5	0,330	0,7310	0,0072	1,2187
	10	0,0482	0,0054	0,0151	1,2873
CFN	1	0,0436	4,6545	0,0021	4,5287
	5	0,0116	1,1579	0,2412	1,0355
	10	0,0070	0,7009	0,4797	0,3234

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os testes da repetibilidade e precisão intermediária revelaram coeficientes de variância menores do que o valores máximos estipulados pelo exigidos, que variam entre 5,3 a 7,3 (INMETRO, 2020).

4.3.3 Estudos de adsorção

O estudo de adsorção na matriz ambiental e sem matriz ambiental pode ser verificado na Tabela 18. Pode-se observar que todos os resíduos siderúrgicos adsorvem os adsorvatos de interesse. Para o CIP, o resíduo siderúrgico que demonstrou ser mais promissor dentro das condições estudadas foi o adsorvente IV, com um percentual de adsorção de ciprofloxacino de 44,34% e 86,38% para a matriz ambiental e sem a matriz ambiental, respectivamente. Enquanto para a CFN, os valores de remoção utilizando o resíduo VI foram de 19,13% e 57,75% para a matriz ambiental e sem a matriz ambiental, respectivamente.

Tabela 18 - Dados do estudos de adsorção para os fármacos CIP e CFN utilizando a matriz ambiental e sem a matriz ambiental

CIP		
Adsorvente	q (mg /g)	R (%)
II (sem a matriz)	4,15	49,47
II (matriz)	1,92	22,45
IV (sem matriz)	7,41	86,38
IV (matriz)	3,77	44,34
CFN		
Adsorvente	q (mg /g)	R (%)
VI (sem matriz)	5,54	57,75
VI (matriz)	1,87	19,13

Fonte: Elaborado pelo autor.

Mesmo com a interação da matriz ambiental com os adsorventes, todos os materiais demonstraram seletividade para os compostos de interesse. No entanto, percebe-se que, nos testes, a capacidade de adsorção sofre um decaimento em razão da interação do adsorvente com a matriz ambiental. Isso ocorre nos efluentes domésticos, pois eles possuem inúmeros compostos, como íons, compostos orgânicos, compostos inorgânicos e matéria orgânica, fazendo com que estes possam competir com os sítios ativos dos adsorventes. Dessa forma, se os compostos competidores tiverem uma afinidade maior pelos sítios ativos, isso pode influenciar na capacidade de adsorção do adsorvato principal.

Portanto, na adsorção em efluentes, há a presença de íons competitivos e outras substâncias dissolvidas que podem competir com os contaminantes-alvo pelos sítios de adsorção no material adsorvente. Isso pode resultar em uma diminuição na eficiência de remoção e na capacidade de adsorção do adsorvente. Vários estudos corroboram essas afirmações. Por exemplo, um estudo sobre a biossorção de íons chumbo usando fibras de nanocelulose verificou que a presença de íons competitivos, como cálcio e magnésio, reduz a capacidade de adsorção de chumbo (Kardam *et al.*, 2012). Outro estudo sobre a adsorção de íons crômio usando biomassa de cianobactérias mostrou que íons competitivos, como sódio e potássio, afetam a eficiência de remoção (Sen, Nandi e Dutta, 2018). Portanto, é crucial investigar as melhores condições experimentais por meio de estudos fundamentais de adsorção para otimizar a eficácia desses materiais e minimizar as interferências dos outros compostos contidos na matriz ambiental.

4.4 Conclusão

O método analítico desenvolvido e validado para a quantificação de CFN e CIP em amostras de efluente doméstico por espectrofotometria UV/VIS mostrou-se eficiente, sensível e adequado, atendendo a todos os requisitos estabelecidos pelos guias de validação. No desenvolvimento dos métodos, foi verificada a influência do pH. Os parâmetros de desempenho avaliados demonstraram dados confiáveis conforme os testes estatísticos, indicando que o método espectrofotométrico empregado nesta pesquisa para a determinação e quantificação de CFN e CIP mostrou-se seguro, econômico e viável, podendo ser utilizado em trabalhos futuros, principalmente pelo fato da simplicidade de utilização, bem como pelo baixo custo de operacionalização. Os adsorventes demonstraram ser seletivos tanto na amostra sem matriz ambiental quanto na matriz ambiental, indicando o potencial desses materiais na remediação da poluição de águas residuárias contendo caféina e ciprofloxacino.

5 ADSORÇÃO DE CAFEÍNA EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO RESÍDUOS SIDERÚRGICOS COMO MATERIAL ADSORVENTE

RESUMO

A cafeína é um dos compostos farmacêuticos ativos mais difundidos no mundo, geralmente estudada como marcador da poluição humana, uma vez que os níveis de cafeína nas águas superficiais se correlacionam com a carga dos contaminantes de origem antropogênica presentes nas águas residuais domésticas. Este trabalho investigou a utilização de diferentes resíduos siderúrgicos denominados I, II, III, IV, V e VI na adsorção de cafeína. O teste de adsorção de cafeína indicou que o resíduo VI (pó do sistema de despoeiramento do reator Kanbara - KR) é o mais eficiente e promissor (remoção em torno de 51,68%) em relação aos demais resíduos. O tempo de equilíbrio para o material IV foi alcançado em 96 horas de contato entre o adsorvente e o adsorbato, com remoção de 84,00%, 81,09% e 73,19% para as concentrações iniciais de 10 mg L⁻¹, 20 mg L⁻¹ e 30 mg L⁻¹ de cafeína. Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich apresentaram bom ajuste aos dados experimentais, porém o modelo de pseudo-primeira ordem descreveu melhor o comportamento experimental. As isotermas de adsorção foram realizadas em três temperaturas (298 K, 308 K e 318 K). A capacidade máxima de adsorção foi de 17,46 ± 2,27 mg g⁻¹, e os dados experimentais foram melhor ajustados pela isoterma de Sips. Os valores de ΔG° e parâmetros de equilíbrio dos modelos de Langmuir, Sips e Temkin foram calculados a partir das entalpias padrão e entropias padrão estimadas. Os valores de ΔG° foram negativos para as temperaturas estudadas, indicando que o processo de adsorção é viável e espontâneo. Valores negativos para ΔH° também foram encontrados, indicando que o processo de adsorção de cafeína pelo resíduo VI é exotérmico (0 a -40 kJ mol⁻¹). Assim, a adsorção de cafeína pelo resíduo VI é um processo físico. O material VI apresentou viabilidade econômica e é promissor para a adsorção de cafeína em meio aquoso.

Palavras-chave: contaminante emergente; cafeína; resíduos siderúrgicos; adsorção; efluentes domésticos; ambiente.

ABSTRACT

Caffeine is one of the most widely distributed active pharmaceutical compounds in the world, often studied as a marker of human pollution, since caffeine levels in surface waters correlate with the anthropogenic contaminant load present in domestic wastewater. This study investigated the use of different steel industry residues, labeled I, II, III, IV, V, and VI, for caffeine adsorption. The caffeine adsorption test indicated that residue VI (dust from the Kanbara Reactor - KR dedusting system) is the most efficient and promising (removal around 51.68%) compared to the other residues. The equilibrium time for material IV was reached after 96 hours of contact between the adsorbent and the adsorbate, with removal rates of 84.00%, 81.09%, and 73.19% for initial caffeine concentrations of 10 mg L⁻¹, 20 mg L⁻¹, and 30 mg L⁻¹, respectively. The pseudo-first order, pseudo-second order, and Elovich models all fit the experimental data well, but the pseudo-first order model best described the experimental behavior. Adsorption isotherms were performed at three temperatures (298 K, 308 K, and 318 K). The maximum adsorption capacity was 17.46 ± 2.27 mg g⁻¹, and the experimental data were best fitted by the Sips isotherm. The ΔG° values and equilibrium parameters of the Langmuir, Sips, and Temkin models were calculated from the estimated standard enthalpies and standard entropies. The ΔG° values were negative for the studied temperatures, indicating that the adsorption process is feasible and spontaneous. Negative ΔH° values were also found, indicating that the caffeine adsorption process by residue VI is exothermic (0 to -40 kJ mol⁻¹). Thus, caffeine adsorption by residue VI is a physical process. Residue VI showed economic feasibility and is promising for caffeine adsorption in aqueous media.

Keywords: emerging contaminant; caffeine; steel industry waste; adsorption; domestic effluent; environment.

5.1 Introdução

As siderúrgicas desempenham um papel importante na fabricação e tratamento do aço (Yellishetty *et al.*, 2011). Porém, um dos principais desafios deste setor industrial é a destinação dos resíduos gerados (Mondal *et al.*, 2019). Esses resíduos siderúrgicos são compostos basicamente por óxidos de ferro, como hematita e magnetita (Prasad *et al.*, 2011). Por outro lado, esses minerais, na forma natural ou sintetizada, podem ser

utilizados em diversos processos químicos de tratamento de água, como oxidação, foto-Fenton, adsorção, entre outros (Lin; Ho, 2014; Fan *et al.*, 2012; Demirezen; Yıldız; Yılmaz, 2019; Gubler; ThomasArrigo 2021; Jiang; Zhu, 2021).

Os resíduos siderúrgicos são suscetíveis à reciclagem e têm despertado o interesse de pesquisadores para aplicação em processos ambientais (Maichin; Freitas; Ortiz, 2013; Prasad *et al.*, 2011; Mondal *et al.*, 2019; Yellishetty *et al.*, 2011). Além disso, esses minerais à base de óxido de ferro demonstraram ser eficazes como adsorventes na remoção de contaminantes orgânicos, como produtos farmacêuticos (Lin; Lee, 2020; Arya; Philip, 2016; Rasoulzadeh *et al.*, 2019; Guégan *et al.*, 2020). Esses estudos sugerem que os resíduos siderúrgicos têm potencial para desenvolver soluções sustentáveis para a remoção de diversos compostos orgânicos, como a cafeína (CFN).

O CFN é uma droga psicoativa amplamente consumida em alimentos e bebidas (por exemplo, chocolate, café, cacau, chá, sobremesas lácteas, refrigerantes) e tem como principal propriedade atuar como estimulante do sistema nervoso central (LiverTox, 2020). O CFN também pode ser utilizado como aditivo em medicamentos para aumentar o efeito analgésico (Santos *et al.*, 2019). Segundo Anastopoulos *et al.*, (2020), os efeitos do CFN estão relacionados às doses administradas. O uso de CFN em quantidades normais não causa efeitos adversos à saúde a longo prazo. Porém, em doses acima de 1.000 mg por dia, pode ser tóxico, causando confusão, ansiedade excessiva, mania, alucinações, convulsões, rabdomiólise, parada cardiorrespiratória e até morte em casos de toxicidade mais grave (LiverTox, 2020). Apesar disso, a Food and Drug Administration o classifica como “Geralmente Reconhecido como Seguro” (Lipton *et al.*, 2017; Anastopoulos *et al.*, 2020).

O CFN é o marcador químico mais representativo da poluição da água por águas residuais domésticas e, portanto, sua presença indica contaminação antropogênica (Li *et al.*, 2020), sendo considerado um dos marcadores antropogênicos mais comumente encontrados em águas superficiais e subterrâneas (Álvarez *et al.*, 2015), indicando a presença de uma possível ameaça ao meio ambiente (Anastopoulos *et al.*, 2020). Segundo Beltrame *et al.*, (2018), cerca de 1 a 10% da cafeína é excretada na urina após ser consumida por humanos. Quando excretada, a cafeína pode bioacumular-se em tecidos de plantas aquáticas, peixes, crustáceos, macroalgas e outros organismos aquáticos, além de atingir diferentes fontes de água (Li *et al.*, 2020; Beltrame *et al.*, 2018). Embora a remoção de cafeína em estações de tratamento de águas residuais demonstre altos níveis de eficiência, sua detecção em fontes de água potável tem sido constantemente relatada em

diferentes regiões do mundo, demonstrando que a concentração de resíduos de cafeína é maior que a capacidade de remoção dessas plantas (Kosma; Lambropoulou; Albanis, 2014; Zhu; Chen; Li, 2013).

O processo de adsorção tem sido destacado como um método eficiente para a remoção de diversos contaminantes, inclusive emergentes (Anastopoulos *et al.*, 2020; Elessawy *et al.*, 2020; De Moraes França *et al.*, 2021; Sophia; Lima, 2018; Szabó *et al.*, 2020). Porém, para que um processo de adsorção seja desenvolvido em escala comercial, dois fatores são cruciais: o custo e a disponibilidade do material adsorvente. Essa premissa incentiva o desenvolvimento de inúmeros adsorventes (Ruthven, 1938).

A investigação de adsorventes economicamente viáveis, eficientes e ecologicamente seguros demonstrou sucesso na remoção de medicamentos de águas residuais (Fan *et al.*, 2020). Assim, espera-se que resíduos siderúrgicos compostos principalmente por óxidos de ferro tenham eficiência na remoção de compostos farmacêuticos de efluentes aquosos em um processo de adsorção de baixo custo. Os óxidos de ferro estão amplamente distribuídos no meio ambiente, entre eles, a hematita e a magnetita, que possuem alta capacidade de adsorção e podem ser considerados adsorventes promissores devido a características como a distribuição eficiente do tamanho e volume dos poros, além da área superficial (Shuibo *et al.*, 2009; Maichin *et al.*, 2010; Johnston; Chrysochoou, 2014; Wei *et al.*, 2022). Diversos estudos comprovaram a eficiência da magnetita e da hematita na adsorção de produtos farmacêuticos (Maichin; Freitas; Ortiz, 2013; Lin; Lee, 2020).

A escolha da cafeína para os estudos adsorptivos baseou-se em suas características, como contaminante representativo, alta abundância no ambiente e indicador de contaminação antrópica de corpos hídricos. Neste estudo, propõe-se a utilização de resíduos siderúrgicos compostos principalmente por magnetita (óxido de ferro) na adsorção de cafeína. Para isso, foram estudados parâmetros como adsorção em batelada, efeito da temperatura, modelagem cinética, isotérmica e termodinâmica.

5.2 Materiais e métodos

5.2.1 Reagentes e materiais adsorventes

A solução estoque de CFN foi preparada utilizando reagente com pureza analítica (>99,99%) obtido da Sigma Aldrich (EUA). Algumas propriedades físico-

químicas da cafeína são mostradas na Tabela 19. As soluções de trabalho foram preparadas diluindo a solução estoque nas concentrações necessárias. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura com resistividade de 18,2 M Ω cm, obtida em sistema de água ultrapura Milli-Q Academic (Merck Millipore, EUA).

Tabela 19 - Principais propriedades da cafeína

Classe de categoria	Estimulante
Fórmula molecular	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
Número CAS	58-08-2
Pureza (%)	>99,99%
pK _a (a 40° C)	10,4
Solubilidade em Água (g L ⁻¹ em 289 K)	18,7
Peso molecular (g mol ⁻¹)	194,19
Log P _{ow} (296 K)	-0,091
Referência	SigmaAldrich (2021)

Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, 2020.

Os resíduos siderúrgicos utilizados como materiais adsorventes são descritos e preparados, respectivamente, nos itens 3.2.2 e 3.2.3

5.2.2 Estudos de adsorção em batelada

Inicialmente, foi realizado um estudo preliminar para selecionar o material com melhor eficiência na remoção de cafeína (CFN). Uma mistura de 50 mL de solução de CFN (20 mg L⁻¹) e 100 mg dos resíduos tratados (I, II, III, IV, V e VI) foi colocada em contato sob agitação a 200 rpm e a 298 K por 24 horas. Todas as experiências foram realizadas em triplicado. O ajuste inicial do pH não foi realizado; o pH foi apenas medido ao final de cada teste para os diferentes materiais. Após a remoção dos resíduos de aço (filtração a vácuo com membrana Millipore de tamanho nominal de poro de 0,45 μ m), as concentrações inicial e final de CFN foram determinadas por espectrofotometria ultravioleta-visível (Agilent, modelo Cary 60), utilizando um comprimento de onda de 273 nm.

Após a seleção do melhor adsorvente, foram realizados estudos de adsorção considerando os seguintes parâmetros: massa do adsorvente, tempo de contato, e cinética e isotermas em diferentes temperaturas (Gil; Santamaría; Korili, 2018). A quantidade de CFN adsorvida por massa de adsorvente foi avaliada utilizando a Equação 1, e o percentual de remoção de CFN, R (%), foi calculado de acordo com a Equação 2.

O efeito da dosagem do adsorvente (2 a 8 g L⁻¹) foi analisado ao longo de 24 horas. A cinética de adsorção foi estudada em concentrações iniciais de CFN (10, 20 e 30 mg L⁻¹), com o tempo de contato variando de 10 a 8.640 minutos. Os dados experimentais foram ajustados utilizando modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo não linear de Elovich (Equação 18, Equação 22 e Equação 23, respectivamente). Além disso, para analisar o mecanismo de difusão, foi utilizado o modelo de difusão intrapartícula (Equação 37) para obter informações detalhadas sobre o processo de adsorção.

As isotermas de adsorção foram estudadas para verificar a distribuição do adsorvente na interface sólido/líquido em equilíbrio e para determinar a capacidade de adsorção do material adsorvente a uma temperatura constante (Beltrame *et al.*, 2018; De Moraes França *et al.*, 2021; Postai *et al.*, 2016). Para o estudo das isotermas de adsorção, 25 mL das soluções de cafeína (5,0 mg L⁻¹ a 100,0 mg L⁻¹) foram mantidas em contato por 5.760 minutos com uma massa de adsorvente de 4 g L⁻¹, agitação de 200 rpm e temperatura constante (298 K, 308 K e 318 K). Os modelos de equilíbrio de Langmuir, Sips, Temkin e Dubinin-Radushkevich (DR) (Equação 4, Equação 9, Equação 10 e Equação 12, respectivamente) foram ajustados aos dados isotérmicos obtidos.

A isoterma de Dubinin-Radushkevich (Dubinin, 1967) é um modelo de adsorção de dois parâmetros baseado na teoria do potencial de Polanyi e é geralmente aplicado para expressar o mecanismo de adsorção com distribuição de energia gaussiana em superfícies heterogêneas e um mecanismo de preenchimento de volume de microporos em oposição à adsorção camada por camada nas paredes dos poros (Ayawei; Ebelegi; Wankasi, 2017; Hu; Zhang, 2019; Wang; Guo, 2020). Esta isoterma é adequada apenas para faixas intermediárias de concentrações de adsorvato, pois exhibe um comportamento assintótico irrealista e não prevê as leis de Henry em baixas concentrações. Ela pressupõe um caráter multicamadas envolvendo forças de Van der Waals, aplicável para processos de adsorção física, e é uma equação fundamental que descreve qualitativamente a adsorção em adsorventes microporosos (Ayawei; Ebelegi; Wankasi, 2017).

A isoterma de Langmuir (Langmuir, 1918) é um modelo clássico de adsorção de dois parâmetros usado para quantificar e contrastar a capacidade de adsorção de vários adsorventes. É a isoterma mais comumente empregada para representar dados de metais pesados e contaminantes orgânicos em adsorventes (Wang; Guo, 2020). A adsorção de Langmuir considera a cobertura da superfície equilibrando as taxas relativas de adsorção

e dessorção (Hu; Zhang, 2019; Wang; Guo, 2020) e assume que o adsorvente possui uma distribuição homogênea de locais de adsorção e uma energia de adsorção constante, com a adsorção ocorrendo em monocamada e interação insignificante entre as espécies adsorvidas (Wang; Guo, 2020).

A isoterma de Sips (Sips, 1948) é um modelo empírico que combina as isotermas de Langmuir e Freundlich e é apropriado para prever a adsorção em superfícies homogêneas ou heterogêneas em uma ampla faixa de concentrações, evitando a limitação do aumento da concentração de adsorvato normalmente associada ao modelo de Freundlich (Ayawei; Ebelegi; Wankasi, 2017; Wang; Guo, 2020). Assim, esta equação de três parâmetros se reduz ao modelo de Freundlich em baixa concentração de adsorvato, mas prevê a adsorção em monocamada (adsorção de Langmuir) em alta concentração de adsorvato (Ayawei; Ebelegi; Wankasi, 2017; Wang; Guo, 2020). Uma fraqueza importante reside no fato de não se reduzir à lei de Henry em baixas concentrações (Wang; Guo, 2020).

A isoterma de Temkin é um modelo empírico de adsorção que pressupõe um processo multicamadas e leva em consideração os efeitos das interações adsorvato/adsorvato e a heterogeneidade da superfície no processo de adsorção (Ayawei; Ebelegi; Wankasi, 2017; Wang; Guo, 2020). Esses efeitos causam a variação no calor diferencial de adsorção de todas as moléculas na camada, que se presume diminua linearmente com o aumento da cobertura da superfície (Ayawei; Ebelegi; Wankasi, 2017; Pursell *et al.*, 2011; Wang; Guo, 2020). Assim como a isoterma DR, o modelo Temkin é válido apenas para uma faixa intermediária de concentrações (Chu, 2021; Pursell *et al.*, 2011; Wang; Guo, 2020). Além disso, é importante ressaltar que o parâmetro βT traz consigo a capacidade máxima de adsorção e o calor de adsorção, dificultando a interpretação adequada dos valores estimados para este coeficiente.

Além de descrever a relação entre a quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente e a concentração de adsorvato que permanece na solução após o equilíbrio, os modelos de equilíbrio de adsorção fornecem informações úteis sobre o mecanismo de adsorção, a interação entre o adsorvente e o adsorvato e as propriedades da superfície (Lima; Adebayo; Machado, 2015). Além disso, os parâmetros desses modelos podem resultar em constantes de equilíbrio que permitem estimar alterações na energia livre de Gibbs (ΔG), alterações de entalpia e alterações na entropia no processo de adsorção.

Lima *et al.*, (2019) reforçam que a forma correta de calcular a constante de equilíbrio para o sistema de adsorção é a partir do ajuste não linear da isoterma de

adsorção aos dados experimentais em diferentes temperaturas. Embora as constantes de equilíbrio obtidas nas isotermas devam ser adimensionais para serem aplicadas na equação de Van't Hoff para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos, neste estudo, os parâmetros de equilíbrio dos modelos de Langmuir, Sips e Temkin foram convertidos em adimensionais, seguindo as metodologias propostas por Chen *et al.*, (2021) e Lima *et al.*, (2019). Os parâmetros convertidos foram então aplicados na equação de Van't Hoff para expressá-los em termos de parâmetros termodinâmicos, que foram estimados diretamente na regressão não linear dos modelos de isotermas modificados resultantes.

Para a escolha do melhor ajuste, foram considerados os valores do coeficiente de determinação (R^2) e da Soma dos Quadrados Residuais (RSS), obtidos através do software Origin 9.1 (OriginLab Corp., EUA).

5.3 Resultados e discussões

5.3.1 Adsorção de cafeína em resíduos de siderúrgicos

Os seis resíduos foram comparados e avaliados com base na porcentagem de remoção ($R\%$) e na capacidade de adsorção (q_e) da cafeína em solução aquosa. Os resultados obtidos estão representados no Gráfico 8, que ilustra o desempenho de cada resíduo em termos de eficiência na remoção de cafeína.

Além disso, o pH final das soluções em contato com os resíduos siderúrgicos, bem como das soluções controle (branco), que consistiam em água deionizada e solução de cafeína sem adsorvente, foi medido após a realização dos experimentos de viabilidade. Os valores de pH obtidos estão apresentados na

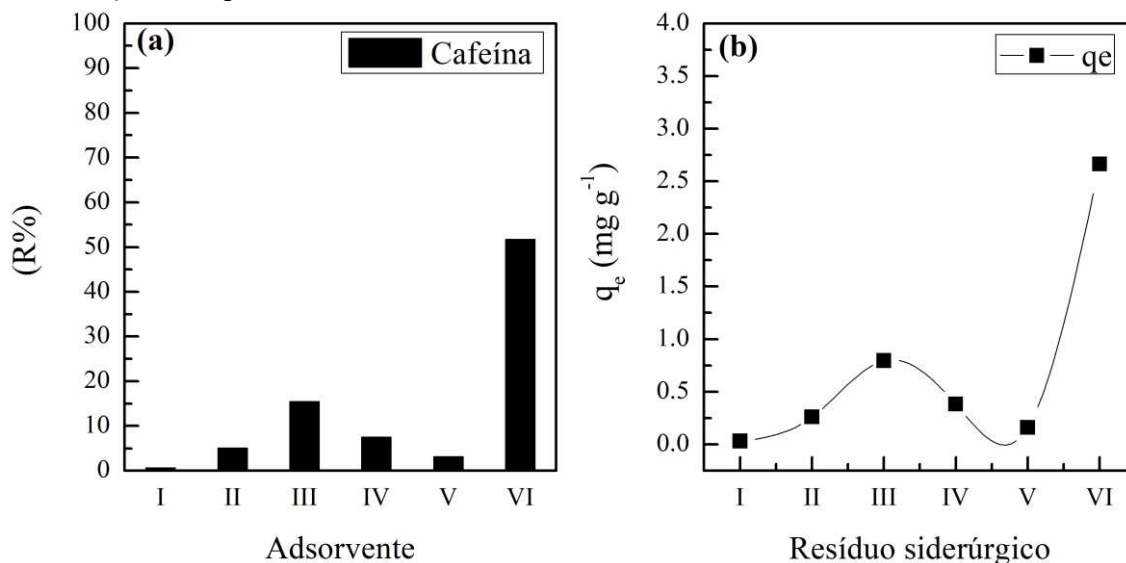
Tabela 20, fornecendo informações relevantes sobre as condições do meio após a interação com os resíduos. Esses dados ajudam a entender o comportamento dos resíduos em termos de adsorção, avaliando quais deles apresentam as melhores características para a remoção de cafeína, além de identificar possíveis variações de pH que possam influenciar a eficiência do processo de adsorção.

Tabela 20 - Valores finais de pH das soluções branco e adsorvente nos experimentos de viabilidade

Solvente em branco	Cafeína em branco	Valores finais de pH da solução					
		I	II	III	IV	V	VI
6,00	6,08	10,6	9,80	12,2	9,86	8,64	12,8

Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, (2020).

Gráfico 8 - Resultados da adsorção de cafeína a 298 K (sem ajuste de pH) utilizando os resíduos siderúrgicos testados neste estudo: (a) porcentagem de remoção; (b) capacidade de adsorção de equilíbrio



Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, (2020).

As maiores capacidades de adsorção e percentual de adsorção foram observadas nos materiais VI (51,7%) e III (15,4%), seguidos pelos demais resíduos siderúrgicos, na seguinte ordem de percentuais de remoção e capacidades de adsorção: IV > II > V > I. Desta forma, constatou-se que o VI é o material mais promissor entre os avaliados, apresentando capacidade de adsorção de equilíbrio de 2,66 mg g⁻¹ nas condições empregadas nestes experimentos. Portanto, o VI foi o material selecionado para os demais testes de adsorção realizados neste estudo.

Curiosamente, os dois materiais com maiores remoções de cafeína (VI e III) foram exatamente aqueles que apresentaram maior teor de cálcio em sua composição, com razões de massas Ca/Fe superiores a 1, sugerindo que níveis mais elevados de compostos de cálcio aumentam a capacidade de adsorção da cafeína nos resíduos siderúrgicos estudados. Dessa forma, a sinergia entre o cálcio e os óxidos de ferro pode provocar à formação de superfícies híbridas, nas quais as propriedades de adsorção dos óxidos são complementadas pela modificação química promovida pelos compostos de cálcio, o que aumentou a reatividade da superfície e promoveu interações com a cafeína, favorecendo a adsorção.

Observou-se também que o valor do pH aumentou significativamente para todos os resíduos testados, principalmente para os materiais III e VI, onde o pH da solução de cafeína variou entre 12,2 e 12,8, o que evidencia ainda mais propriedades alcalinizantes desses materiais. Esse comportamento é provavelmente devido à presença

de espécies básicas (como hidróxidos e carbonatos) associadas ao cálcio e outros metais, conforme inferido das análises de FRX e FTIR.

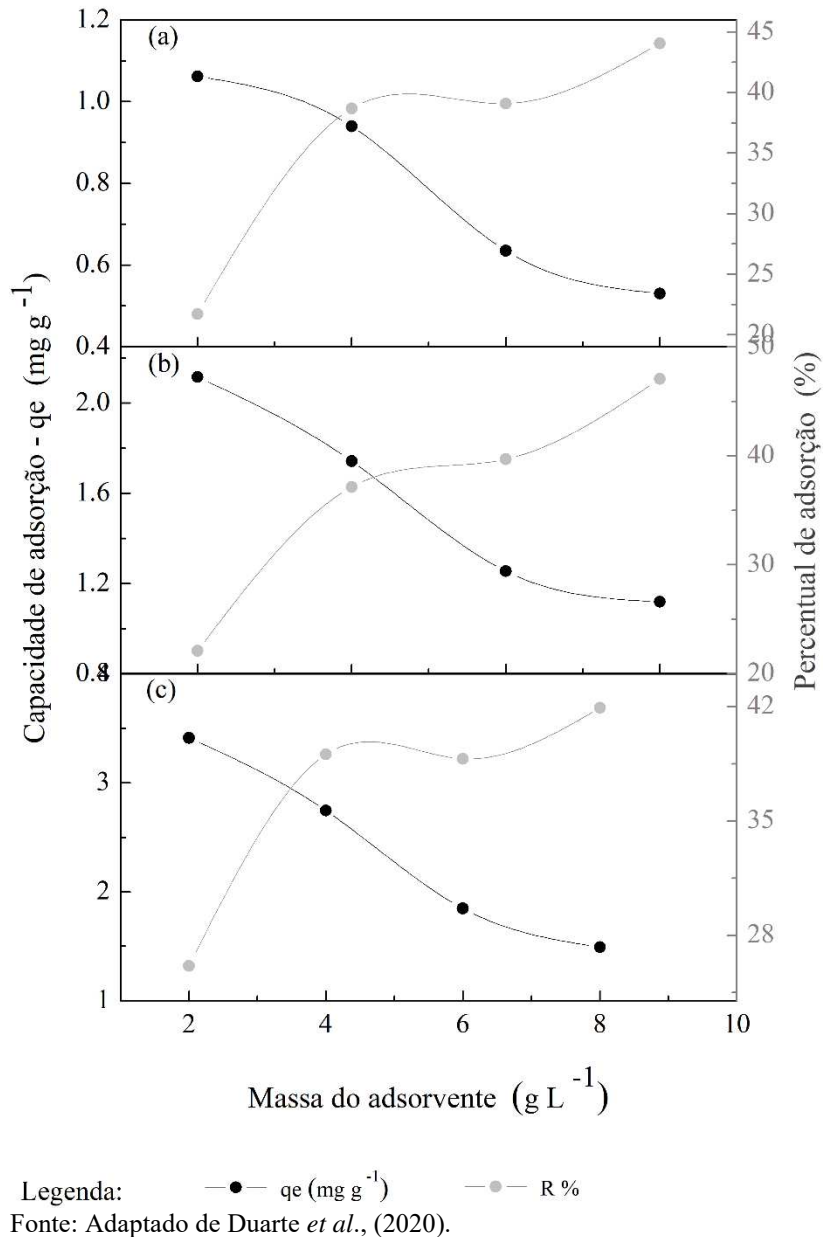
No entanto, a cafeína tem um caráter neutro em praticamente toda a faixa de pH, já que não possui grupos funcionais ácidos ou básicos fortes que possam ser protonados ou desprotonados. Portanto, nos testes de adsorção com os resíduos III e VI, a cafeína estaria principalmente em sua forma neutra.

5.3.2 Efeito da dosagem de VI na adsorção de cafeína

O efeito da dosagem do adsorvente (variação de 2 g L⁻¹ a 8 g L⁻¹) na capacidade de adsorção e na porcentagem de remoção de cafeína para o resíduo siderúrgico VI, na temperatura de 298 K e em diferentes concentrações iniciais de cafeína (10, 20 e 30 mg L⁻¹), é mostrado no Gráfico 9.

As remoções percentuais aumentaram e as capacidades de adsorção diminuíram com o aumento da dosagem do resíduo VI em todas as concentrações de cafeína avaliadas, o que é um resultado esperado, mas indesejável, uma vez que uma dosagem ideal de adsorvente não pôde ser determinada. No entanto, pode-se observar em todos os gráficos que, a partir da dosagem de 4 g L⁻¹, a variação na porcentagem de remoção é relativamente pequena (comparada à variação na faixa de 2 a 4 g L⁻¹), e a capacidade de adsorção parece tender a um valor constante. Assim, optou-se por utilizar a dosagem de 4 g L⁻¹ do resíduo VI, considerada a de melhor custo-benefício para remoção de cafeína, nos demais testes de adsorção realizados neste estudo.

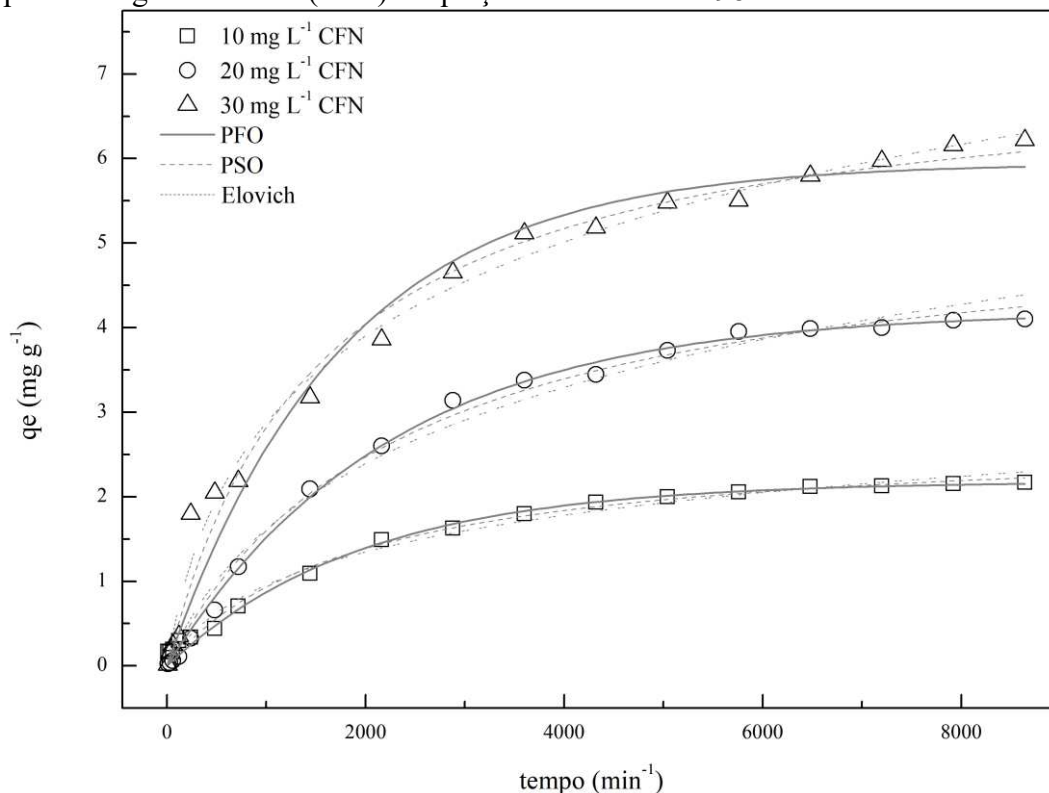
Gráfico 9 - Dosagem do adsorvente VI variando de 2 g L^{-1} a 8 g L^{-1} na temperatura de 298 K e concentrações iniciais de cafeína de: (a) 10 mg L^{-1} (b) 20 mg L^{-1} e (c) 30 mg L^{-1}



5.3.3 Efeito do tempo de contato e modelagem cinética

O Gráfico 10 mostra os dados experimentais e as curvas de ajuste dos dois modelos cinéticos (pseudo-primeira ordem - PFO e pseudo-segunda ordem - PSO) e da equação de Elovich, obtidos para diferentes concentrações iniciais de CFN (10 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} e 30 mg L^{-1}) com a dosagem do resíduo VI de 4 g L^{-1} . Os parâmetros ajustados dos modelos cinéticos, juntamente com os valores de R^2 e σ^2 , estão relatados na Tabela 21.

Gráfico 10 - Curvas cinéticas obtidas para adsorção de cafeína (10 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} e 30 mg L^{-1}) no resíduo VI e os ajustes para pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO) e equação de Elovich a 298 K



Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, (2020).

Tabela 21 - Parâmetros obtidos por ajustes dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e equação de Elovich

Parâmetros e estatísticas ajustados				
C_0 (mg L^{-1})	Modelo de pseudo-primeira ordem			
	$q_{e,1}$ (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	RSS
10	$2,18 \pm 0,04$	$(5,11 \pm 0,36) \times 10^{-4}$	0,9906	0,1080
20	$4,20 \pm 0,05$	$(4,49 \pm 0,16) \times 10^{-4}$	0,9980	0,0945
30	$5,95 \pm 0,18$	$(5,68 \pm 0,61) \times 10^{-4}$	0,9781	2,0035
C_0 (mg L^{-1})	Modelo de pseudo-segunda ordem			
	$q_{e,2}$ (mg g^{-1})	k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	RSS
10	$2,71 \pm 0,09$	$(19,3 \pm 2,59) \times 10^{-5}$	0,9910	0,1041
20	$5,43 \pm 0,16$	$(7,71 \pm 0,85) \times 10^{-5}$	0,9954	0,2235
30	$7,17 \pm 0,24$	$(9,05 \pm 1,38) \times 10^{-5}$	0,9876	1,1290
C_0 (mg L^{-1})	Elovich			
	α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	β (gmg^{-1})	R^2	RSS
10	$(0,0020 \pm 0,28) \times 10^{-4}$	$1,42 \pm 0,11$	0,9860	0,1529
20	$(0,0028 \pm 0,37) \times 10^{-4}$	$0,64 \pm 0,05$	0,9880	0,5461
30	$(0,0074 \pm 0,88) \times 10^{-4}$	$0,58 \pm 0,03$	0,9909	0,7817

Nota: os coeficientes estimados são acompanhados do respectivo erro padrão (precedido de \pm).

Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, (2020).

Nas condições operacionais testadas, os valores experimentais da concentração de equilíbrio na fase sólida de CFN no VI foram determinados como 2,17, 4,11 e 6,22 mg g⁻¹ para concentrações adsorptivas iniciais de 10, 20 e 30 mg L⁻¹, respectivamente. Nessas condições de equilíbrio, esses sistemas resultaram em percentuais de remoção superiores a 82%. No entanto, a taxa de remoção de CFN utilizando o resíduo VI foi relativamente lenta, e o equilíbrio foi alcançado apenas após mais de 4 dias, embora ao longo do tempo de contato tenham sido atingidos níveis significativos de remoção. Assim, em 36 horas, obtiveram-se remoções de aproximadamente 60,76%, 53,46% e 51,29% para concentrações de 10, 20 e 30 mg L⁻¹ de CFN, respectivamente. Em 60 horas, as remoções foram de cerca de 73,36%, 69,51% e 68,06%, e em 96 horas, atingiram 84%, 81,09% e 73,19% para as mesmas concentrações de CFN.

Relatos na literatura indicam que o pó proveniente da siderurgia possui baixa área superficial, o que pode ter contribuído para a lenta cinética de adsorção da cafeína (Martins *et al.*, 2015; Santos, 2013). Além disso, vários mecanismos de adsorção associados ao tamanho dos poros podem estar influenciando a cinética, fazendo com que ela ocorra de forma mais lenta. Sabe-se que a adsorção é um fenômeno superficial, logo, quanto maior a área superficial, maior será a capacidade de adsorção.

De acordo com os resultados estatísticos apresentados na Tabela 21, ambos os modelos cinéticos PFO e PSO ajustaram-se bem aos dados experimentais, com $R^2 > 0,97$ e $RSS \leq 2,0$. No entanto, os valores de q_e calculados a partir do modelo PSO (para as três concentrações iniciais) foram mais próximos dos valores experimentais obtidos, sendo mais indicados para a representação desses dados cinéticos. Um estudo de Almeida-Naranjo *et al.*, (2021), também identificou que a adsorção de cafeína por magnetita ajustou-se melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem. Já o modelo de Elovich, que é comumente usado para sistemas com superfícies heterogêneas em processos de adsorção química (Vera *et al.*, 2018), também apresentou bom ajuste, com $R^2 > 0,98$ e $RSS \leq 0,80$. Os valores dos parâmetros α e β (mg g⁻¹) do modelo de Elovich são apresentados na Tabela 21, sendo que α aumentou com a elevação da concentração de CFN (10, 20 e 30 mg L⁻¹), enquanto β diminuiu.

Os dados cinéticos para as concentrações de CFN (10, 20 e 30 mg g⁻¹) foram ajustados ao modelo de difusão intrapartícula (Tabela 22) para identificar a etapa limitante da taxa de adsorção de CFN em VI (Equação 6), onde C é a interceptação e k_e é a constante da taxa de difusão intrapartícula (mg g⁻¹ min^{1/2}), que pode ser avaliada a partir

da inclinação do gráfico linear de q_t versus $t^{1/2}$. Os valores de C fornecem informações sobre a espessura da camada limite. Em geral, quanto maior o intercepto, maior o efeito da camada limite (Neto *et al.*, 2013).

Tabela 22 - Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula para adsorção

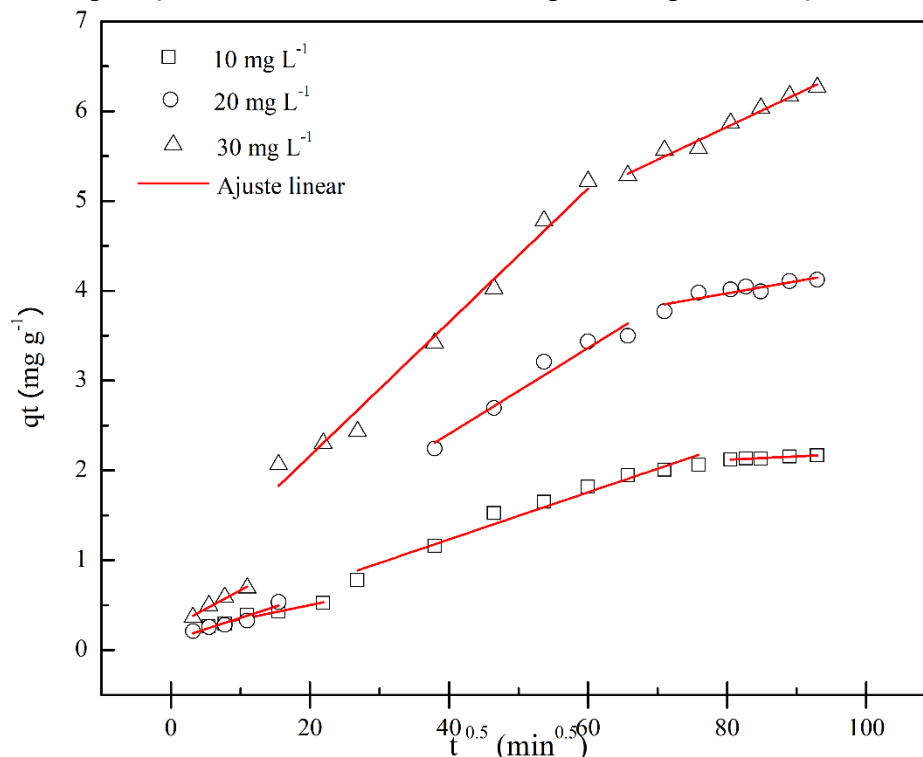
Parâmetros do modelo de difusão intrapartículas	Concentração de cafeína (mg L ⁻¹)		
	10,0	20,0	30,0
	Passo I		
C ₁ (mg g ⁻¹)	0,184±0,023	0,109±0,043	0,251±0,03
K ₁ (mg g min ^{1/2})	0,016±0,001	0,025±0,004	0,042±0,004
r ² (1)	0,9578	0,8803	0,9691
RSS	0,0014	0,0057	0,0012
	Etapa II		
C ₂ (mg g ⁻¹)	0,1822±0,112	0,493±0,321	0,675±0,170
K ₂ (mg g min ^{1/2})	0,026±0,002	0,048±0,006	0,074±0,004
r ² (2)	0,9595	0,9405	0,9812
RSS	0,0493	0,0513	0,1488
	Etapa III		
C ₃ (mg g ⁻¹)	1,812±0,033	2,888±0,193	2,904±0,191
K ₃ (mg g min ^{1/2})	0,004±3.801×10 ⁻⁶	0,014±0,003	0,036±0,002
r ² (3)	0,9507	0,8108	0,9753
RSS	8,0926×10 ⁻⁶	0,0167	0,0161

Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, (2020).

No modelo de Weber-Morris, se a capacidade de adsorção q_t apresenta uma relação linear com a raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$) e o gráfico passa pela origem, o processo limitante da taxa é devido apenas à difusão intrapartícula. Se a relação não for linear, mas combinar várias zonas lineares, o sistema pode ser governado por mais de uma etapa determinante da taxa (Weber; Morris, 1963; Neto *et al.*, 2013).

As três inclinações observadas em cada curva (Gráfico 11) indicam que houve pelo menos três etapas de difusão durante o processo de adsorção. A primeira etapa corresponde à adsorção na superfície externa ou à difusão em macroporos, até que a superfície externa atinja a saturação. A segunda etapa, controlada pela difusão intrapartícula, é caracterizada pela adsorção gradual. Por fim, a terceira etapa, quase linear, representa o estágio final de equilíbrio, onde as moléculas adsorvidas se movem lentamente dos poros maiores para os microporos, resultando em uma taxa de adsorção mais lenta (Deng *et al.*, 2013; Biswas *et al.*, 2019).

Gráfico 11 - Aplicação do modelo de difusão intrapartícula para adsorção de CFN no VI



Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, (2020).

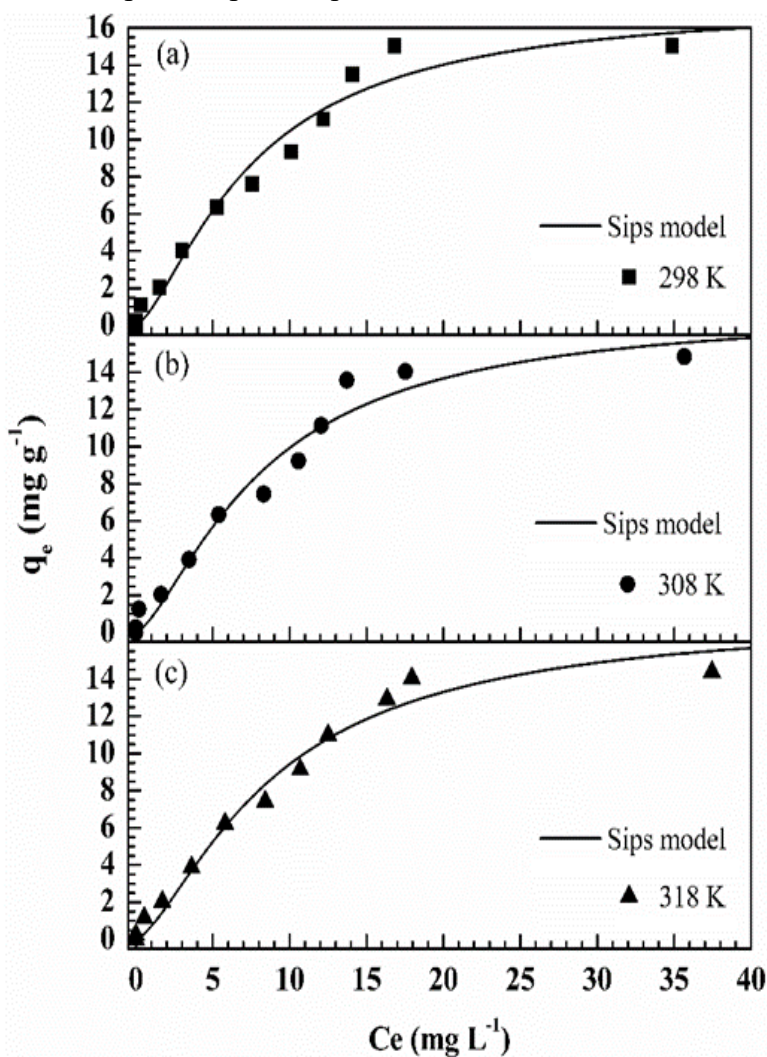
5.3.4 Efeito da temperatura, modelagem de isotermas e parâmetros termodinâmicos

As curvas isotérmicas foram realizadas nas temperaturas de 298 K, 308 K e 318 K. Para a escolha do melhor ajuste, foram considerados os valores do coeficiente de determinação (R^2) e da Soma dos Quadrados Residuais (RSS), utilizando o software Origin Pro 9.1. Os parâmetros ajustados dos modelos isotérmicos de DR, Langmuir, Sips e Temkin são apresentados na Tabela 23 e no Gráfico 12. O efeito da temperatura na capacidade de adsorção de CFN e o ajuste aos dados experimentais utilizando o modelo de Sips — que apresentou o melhor ajuste entre os modelos avaliados neste estudo — são mostrados no Gráfico 12. A isoterma de Sips é uma combinação das isotermas de dois parâmetros: Langmuir e Freundlich, que tendem para um ou outro dependendo da maior ou menor concentração do adsorvato na solução (Humpola *et al.*, 2013). Além disso, sugere-se um aumento na heterogeneidade da superfície do material adsorvente (Li *et al.*, 2020a; Daneshvar *et al.*, 2017).

Os valores de ΔG° e os parâmetros de equilíbrio dos modelos Langmuir, Sips e Temkin foram calculados utilizando as entalpias e entropias estimadas (Tabela 24). Os valores de ΔG° encontrados para as temperaturas de 298 K, 303 K e 308 K foram negativos em todas as faixas de temperatura, indicando que o processo de adsorção é

viável e espontâneo (Tonucci *et al.*, 2015; Zheng *et al.*, 2020). Também foram encontrados valores negativos para ΔH° (Tabela 23), indicando que o processo de adsorção de cafeína pelo VI é exotérmico. Valores na faixa de 0 a -40 kJ mol^{-1} sugerem um processo de fissorção, enquanto valores entre -80 a -400 kJ mol^{-1} são característicos de quimissorção (Beltrame *et al.*, 2018; Mushtaq *et al.*, 2016). Portanto, a adsorção de cafeína pelo VI é um processo físico, possivelmente envolvendo interações de van der Waals ou interações eletrostáticas. Adsorventes que seguem processos de adsorção física são geralmente fáceis de desenvolver e podem ser ecologicamente corretos (Abd *et al.*, 2020; Xia *et al.*, 2019).

Gráfico 12 - Isotermas obtidas para adsorção de CFN em VI a 298 K (a), 308 K (b) e 318 K (c) e ajustes para isoterma Sips, nas seguintes condições: dosagem de adsorvente de 4 g L^{-1} , volume de 25 ml de CFN, pH 12,75, agitação de 200 rpm, tempo de equilíbrio $5,760 \text{ min}^{-1}$



Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, (2020).

Tabela 23 - Parâmetros do modelo isotérmico ajustados aos dados experimentais nas temperaturas de 298 K a 318 K

Modelo isotérmico	Parâmetros ajustados	
DR	q_m (mg g ⁻¹)	36,47±15,13
	β_{RD} (mol ² J ⁻²)	(3,11±0,50) x 10 ⁻⁹
	R2 ^{adj.}	0,7308
	RSS	223,77
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	21,68±2,88
	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-6,734±8,335
	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	58,4±27,5
	R2 ^{adj.}	0,9599
Sips	RSS	32,22
	q_m (mg g ⁻¹)	17,46±2,27
	nS	1,45±0,34
	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-6,558±6,930
Temkin	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	62,4±22,6
	R2 ^{adj.}	0,9690
	RSS	24,12
	β (g J mg ⁻¹ mol ⁻¹)	724,61 ±117,77
	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-22,170±19,415
	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	33,5±63,4
	R2 ^{adj.}	0,8472
	RSS	96,48

Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, (2020).

Tabela 24 - Parâmetros termodinâmicos nas temperaturas de 298 K, 308 K e 318 K

Modelo isotérmico	Parâmetro	Temperaturas		
		298 K	308K	318K
Langmuir	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-24,14	-24,72	-25,31
	K_L (L mol ⁻¹)	17049,88	15612,88	14370,06
Sips	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-25,15	-25,77	-26,40
	KS (L mol ⁻¹)	10292,07	9088,09	8078,31
Temkin	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-32,16	-32,50	-32,83
	K_T (L mol ⁻¹)	433820,5	324491,5	247009,7

Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, (2020).

Quando comparado a outros estudos da literatura (Tabela 25), o resíduo VI apresentou bom desempenho para adsorção de cafeína em outros materiais mesmo em diferentes temperaturas, como Biocarvão Oxidado (PNCO) (Anastopoulos *et al.*, 2020). MgAl-LDH/ biocarvão (Lins *et al.*, 2019), carvão ativado do endocarpo de *Elaeis guineensis* (Melo *et al.*, 2020), polivinilpirrolidona (PVPP) (Dong *et al.*, 2011), na comparação das capacidades máximas de adsorção em monocamada (Q_{max} de Langmuir).

Tabela 25 - Comparação das capacidades máximas de adsorção de cafeína em diferentes adsorventes

Adsorvente	Temperatura	Capacidade de adsorção de CFN (mg g ⁻¹)	Referências
Biocarvão Oxidado (PNCO)	298 K	5,35	Anastopoulos <i>et al.</i> , 2020
	313 K	6,54	
	323 K	6,26	
MgAl-LDH/biocarvão	313 K	26,22	dos Santos Lins <i>et al.</i> , 2019
	323 K	22,61	
	333 K	13,94	
Carvão ativado do endocarpo de palmeira (Elaeis guineensis)	303 K	8,50	Melo <i>et al.</i> , 2020
	313 K	9,74	
	323 K	8,95	
	333 K	12,98	
polivinilpirrolidona (PVPP)	293 K	-611,62	Dong <i>et al.</i> , 2011
	313 K	-36,04	
	333 K	-3,64	
Resíduos de aço (VI)	298 K a 318 K	36,47±15,13 ⁽¹⁾	Este estudo
	298 K a 318 K	21,68±2,88 ⁽²⁾	
	298 K a 318 K	17,46±2,27 ⁽³⁾	

⁽¹⁾ capacidade máxima de adsorção obtida pela isoterma DR

⁽²⁾ capacidade máxima de adsorção obtida pela isoterma de Langmuir

⁽³⁾ capacidade máxima de adsorção obtida pela isoterma Sips

Fonte: Adaptado de Duarte *et al.*, (2020).

Embora não existam muitos registros na literatura sobre a adsorção de cafeína por resíduos siderúrgicos, é possível encontrar adsorventes compostos principalmente por óxido de ferro, como a magnetita, utilizados para a remoção de CFN por meio de processos de adsorção, degradação fotocatalítica, processo Fenton heterogêneo, entre outros. Fernandes *et al.*, (2021) promoveram a remoção de CFN por degradação fotocatalítica utilizando nanopartículas magnéticas à base de óxido de ferro. Neste estudo, a degradação completa do CFN (20 ppm/150 mL) sob luz UV-vis ocorreu em 60 minutos, com uma eficiência superior a 88%. No estudo realizado por Almeida-Naranjo *et al.*, (2021), a capacidade de adsorção da magnetita sintetizada pelo método de coprecipitação para a remoção de cafeína em efluentes sintéticos foi de 4,905 mg g⁻¹.

Os dados experimentais se ajustaram bem aos modelos de Langmuir e Sips, indicando que a adsorção de cafeína ocorre em uma superfície homogênea. Ramírez-Ubillus *et al.*, (2021) utilizaram nanocompósitos de óxido de grafeno-magnetita (G1M25 e G3M25) e magnetita pura (Mag) como catalisador no processo Fenton heterogêneo para a degradação de CFN. Após 120 minutos, a adsorção de cafeína na magnetita pura foi bem menor (9,5%) quando comparada às remoções obtidas nos processos Fenton escuro e foto-Fenton, que resultaram em 48% e 62% de degradação da cafeína, respectivamente. Liyanage *et al.*, (2020) avaliaram a remediação de CFN em águas residuais utilizando

biocarvão magnético (MBC) composto por nanopartículas de óxido de ferro. As capacidades de adsorção pelo modelo de Langmuir em MBC a 35°C aumentaram de $24,6 \pm 0,4$ para $75,1 \pm 1,8$ mg g⁻¹ para cafeína após a adição de NaOH no processo de síntese, atingindo o equilíbrio em apenas 5 minutos.

Em comparação com esses materiais, o resíduo VI apresentou um percentual de adsorção promissor (>73%) e uma capacidade máxima de adsorção ($21,68 \pm 2,88$ mg g⁻¹), mas necessita de um tempo maior para atingir o equilíbrio. Isso sugere a necessidade de alternativas que possam melhorar a cinética de adsorção da CFN pelo VI.

5.4 Conclusões

O presente trabalho demonstrou que é possível utilizar resíduos siderúrgicos como adsorvente de cafeína em solução aquosa. A partir dos testes de adsorção, o material selecionado como adsorvente foi o resíduo VI, que apresentou um percentual de remoção em torno de 50% com uma dosagem de 4 g L⁻¹ e tempo de contato de aproximadamente 4 dias. O material VI obteve os melhores resultados, possivelmente devido ao seu maior teor de cálcio em comparação com os outros materiais avaliados, uma vez que os compostos de cálcio desempenham um papel importante na adsorção de espécies aniônicas em solução aquosa, como a cafeína em pH elevado (alcalino). Os dados experimentais ajustaram-se bem ao modelo de pseudo-segunda ordem para todas as curvas cinéticas testadas a 308 K. A capacidade máxima de adsorção obtida pelo modelo de Langmuir foi de $21,68 \pm 2,88$ mg g⁻¹, e os dados experimentais de equilíbrio ajustaram-se melhor ao modelo isotérmico de Sips. Os parâmetros termodinâmicos calculados, ΔG° e ΔH° , indicaram que o processo de adsorção de cafeína pelo material VI é espontâneo, exotérmico e físico. Assim, o resíduo VI mostrou-se economicamente viável e promissor para a adsorção de cafeína em meio aquoso.

6 ADSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINO UTILIZANDO RESÍDUOS SIDERÚRGICOS COMO ADSORVENTE

RESUMO

A presença de ciprofloxacino no meio ambiente tem se tornado cada vez mais preocupante devido à sua alta capacidade de bioacumulação, difícil assimilação por humanos e tratamento ineficiente em águas residuárias. Este estudo investigou inicialmente o uso de resíduos siderúrgicos na adsorção do fármaco ciprofloxacino (CIP). Para o teste de adsorção de CIP, foram investigados o pH inicial (3,0–11,0), a massa de adsorvente (2–8 g L⁻¹), e o tempo de contato (0–2880 min). Por fim, foram avaliadas as condições cinéticas de adsorção por meio dos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, enquanto as isotermas de adsorção foram avaliadas através dos modelos não lineares de Langmuir, Sips e Toth. Os resíduos II e IV demonstraram maior afinidade, com percentuais de remoção de 75,9% e 85,6%, respectivamente. Descobriu-se que a cinética de adsorção do CIP segue a equação de taxa de pseudo-primeira ordem. O modelo de Sips se ajustou bem aos dados experimentais, fornecendo coeficientes de correlação semelhantes (>0,9843) e uma soma dos resíduos quadráticos de 16,73 para a temperatura de 35°C. A capacidade máxima de adsorção de CIP, baseada no modelo de Sips, foi de 41,85 mg g⁻¹ a 45°C.

Palavras-chave: adsorção; contaminante emergente; ciprofloxacino; resíduos siderúrgicos.

ABSTRACT

The presence of ciprofloxacin in the environment has become increasingly concerning due to its high bioaccumulation potential, poor assimilation by humans, and inefficient treatment in wastewater. This study initially investigated the use of steel industry waste in the adsorption of the pharmaceutical ciprofloxacin (CIP). For the CIP adsorption tests, the initial pH (3.0–11.0), adsorbent mass (2–8 g L⁻¹), and contact time (0–2880 min) were investigated. Finally, the kinetic adsorption conditions were evaluated using nonlinear models of pseudo-first order, pseudo-second order, and Elovich, while the adsorption isotherms were assessed using nonlinear models of Langmuir, Sips, and Toth. Residues

II and IV demonstrated higher affinity, with removal percentages of 75.9% and 85.6%, respectively. It was found that the CIP adsorption kinetics follow the pseudo-first-order rate equation. The Sips model fit the experimental data well, providing similar correlation coefficients (>0.9843) and a sum of squared residuals of 16.73 at 35°C. The maximum CIP adsorption capacity, based on the Sips model, was 41.85 mg g⁻¹ at 45°C.

Keywords: adsorption; emerging contaminant; ciprofloxacin; steel industry waste.

6.1 Introdução

A ciprofloxacina (CIP) é um antibiótico de segunda geração do grupo das fluoroquinolonas sintéticas e está entre os mais utilizados no mundo, devido ao seu baixo custo e amplo espectro de ação (Avcı; İnci; Baylan, 2020; Rasoulzadeh *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2020; Al-Buriahi *et al.*, 2022). O principal mecanismo de ação da ciprofloxacina é a inibição da DNA girase bacteriana. Trata-se de um fármaco antibacteriano de amplo espectro, eficaz contra a maioria das bactérias Gram-negativas e com atividade variada contra bactérias Gram-positivas (Campoli-Richards *et al.*, 1988). Esse perfil torna a ciprofloxacina amplamente utilizada no tratamento de diversas infecções em humanos, animais e plantas, incluindo infecções do trato urinário, infecções sexualmente transmissíveis, infecções de pele, ossos, articulações, prostatite, febre tifóide, infecções gastrointestinais, infecções do trato respiratório inferior, antraz, peste e salmonelose (Thai; Salisbury; Zito, 2022).

Devido ao metabolismo incompleto em humanos, sua onipresença em efluentes hospitalares e industriais e à remoção ineficiente nos sistemas de tratamento de águas residuais, os resíduos de antibióticos fluoroquinolonas e seus metabólitos têm sido frequentemente detectados em águas superficiais e subterrâneas, variando de ng L⁻¹ a mg L⁻¹, emergindo como um grave contaminante ambiental, mesmo em baixas concentrações (Nguyen *et al.*, 2020; Avcı; İnci; Baylan, 2020; Bizi; El Bachra, 2020).

No meio ambiente, os antibióticos representam uma ameaça significativa à saúde pública global. Além de contribuírem para o aumento da resistência microbiana, que traz sérios riscos à saúde humana e animal (Veclani; Melchior, 2020), a presença de ciprofloxacina causa impactos no sistema imunológico humano, afeta a estrutura da comunidade aquática, inibe o crescimento da microflora do ecossistema e perturba a flora normal do solo, alterando o equilíbrio ecológico (Bhattacharya *et al.*, 2019). Pesquisas

indicam que entre 45% e 62% da dose administrada de ciprofloxacina é excretada de forma não metabolizada pela urina ou fezes e entra no meio ambiente através de esgoto, lixiviação de aterros, resíduos farmacêuticos e uso de lodo de esgoto como fertilizante na agricultura (Girardi; Pinheiro; Unido, 2011).

Resíduos de antibióticos no ambiente têm baixa biodegradabilidade, representando riscos potenciais ao ecossistema e à saúde humana. Portanto, é crucial encontrar métodos eficientes para remover esses antibióticos das águas residuais e corpos d'água (Li; Hu, 2018). A presença crescente de microrganismos resistentes a antibióticos no ambiente aquático destaca a necessidade de tratamento eficaz de efluentes farmacêuticos (Elessawy *et al.*, 2020). No entanto, métodos convencionais de tratamento de água frequentemente não conseguem eliminar completamente os antibióticos, e as estações de tratamento de águas residuais não são projetadas especificamente para lidar com essa questão. Além disso, o uso de ozônio ou cloro pode gerar subprodutos com potenciais efeitos biológicos. Métodos de filtração por membrana, como nanofiltração e osmose reversa, apesar de eficazes para determinados contaminantes, são dispendiosos e podem exigir remineralização parcial da água (Bizi; Bachara, 2020).

Diante das características estáveis, não biodegradáveis, altamente tóxicas e cumulativas dos antibióticos, a adsorção surge como uma técnica eficaz para sua remoção, devido ao baixo custo, alta eficiência e boa viabilidade (Yu *et al.*, 2016). A adsorção é considerada um método eficiente para a remoção de contaminantes em águas residuais, que podem conter desde um único até múltiplos compostos. No caso de águas residuais com vários contaminantes, a interação e a competição entre as moléculas do adsorvato e o adsorvente desempenham um papel crucial no processo de adsorção (Girish, 2017). Com os grandes riscos associados às fluoroquinolonas, torna-se urgente encontrar adsorventes eficientes com excelente desempenho para sua remoção (Yang *et al.*, 2020). Assim, a busca por adsorventes eficientes, econômicos e ecológicos desempenha um papel vital na remoção de antibióticos das águas residuais (Fan *et al.*, 2020).

Nesse contexto, a busca pelo reaproveitamento de resíduos, especialmente resíduos siderúrgicos, tem atraído atenção significativa. Esses materiais, ricos em óxidos de ferro, como magnetita e hematita, possuem grande potencial como adsorventes (Gupta *et al.*, 2006; Santos *et al.*, 2015; Monisha *et al.*, 2022). A magnetita, um óxido de ferro, tem alta capacidade de adsorção devido à distribuição do tamanho dos poros, área superficial e volume de poros, permitindo a adsorção de diversos compostos (Wang *et al.*, 2023; Lin; Lee, 2020; Elessawy *et al.*, 2020; Maichin; Freitas; Ortiz, 2013; Almeida-

Naranjo *et al.*, 2021; Lin; Ho, 2014; Arya; Philip, 2016; Jalal *et al.*, 2019). Um diferencial do uso da magnetita é que, após o processo de adsorção, ela pode ser removida da solução por separação magnética, facilitando a separação do adsorvente da água tratada.

Diante do potencial do óxido de ferro como adsorvente, este estudo investiga o uso de resíduos siderúrgicos compostos majoritariamente por magnetita e hematita como adsorventes alternativos para a remoção de ciprofloxacino em solução aquosa. A investigação foi conduzida por meio de testes em batelada, avaliando parâmetros como capacidade e eficiência de adsorção, pH da solução, dosagem de adsorvente, tempo de contato, isotermas de adsorção e termodinâmica de adsorção.

6.2 Materiais e Métodos

6.2.1 Reagentes

A solução estoque de ciprofloxacino (CIP) foi preparada utilizando um reagente com pureza analítica de 98,00%, obtido da Sigma Aldrich (EUA). As soluções de trabalho foram preparadas por meio de diluições da solução estoque até as concentrações necessárias. Para o ajuste de pH, foram utilizadas soluções de HCl 0,1 N e NaOH 0,1 N, preparadas a partir de ácido clorídrico e hidróxido de sódio da marca Dinâmica, e utilizadas nos testes quando necessário. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura, com resistividade de 18,2 M Ω ·cm, obtida no sistema de água ultrapura Milli-Q Academic (Merck Millipore, EUA). Na Tabela 26, são apresentadas algumas propriedades físico-químicas dos compostos mencionados.

Tabela 26 - Informações sobre o produtos químicos utilizados no estudo

Nome Químico	Formula Molecular	Pureza	CAS	Massa Molar
Ciprofloxacino	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	> 98 %	85721-33-1	331,34
Ácido Clorídrico	HCl	37%	7647-01-0	36,46
Cloreto de Sódio	NaCl	>99,0%	7647-14-5	58,44
Hidróxido de Sódio	NaOH	>99,0%	1310-73-2	40,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.2.2 Preparação dos adsorventes

Para o teste de adsorção, foram utilizados os resíduos siderúrgicos que apresentaram melhores capacidades de adsorção, conforme verificado nos testes de

afinidade descritos no item 3.3.2. Os materiais foram preparados e caracterizados conforme descrito nos itens 3.2.2 e 3.2.3, respectivamente.

6.2.3 *Estudo de Adsorção*

Inicialmente, foi verificada a influência do pH e da massa adsorvente na adsorção de CIP. O efeito do pH inicial da solução na adsorção do antibiótico foi examinado utilizando cerca de 100 mg dos resíduos selecionados, que foram colocados em contato com 25 mL de soluções de CIP com concentração inicial de 20 mg L⁻¹ por 24 horas, em diferentes faixas de pH (3 a 11). O pH foi ajustado utilizando HCl 0,1 N e NaOH 0,1 N conforme necessário. A dosagem do adsorvente foi realizada variando a massa do resíduo selecionado de 2 a 8 g L⁻¹.

Após o tempo estipulado, as amostras foram filtradas utilizando um filtro de acetato de celulose com diâmetro de 47 mm e porosidade de 0,45 µm (Millipore), com auxílio de uma bomba a vácuo (YK Tecnologia, Modelo: YK Oven Vac 1). O sobrenadante foi então analisado em um espectrofotômetro UV/VIS a um comprimento de onda de 273 nm, em pH 7. Todos os estudos foram realizados em triplicata. As capacidades de adsorção q_e (mg g⁻¹) e o percentual de remoção foram calculados de acordo com as Equações 1 e 2.

Para os estudos de cinética de adsorção, as soluções de CIP foram mantidas em contato por tempos variando de 0 a 2880 minutos. Os modelos não lineares de pseudo-primeira ordem (Equação 18), pseudo-segunda ordem (Equação 22) e Elovich (Equação 23) foram utilizados para analisar os dados experimentais. O mecanismo de adsorção foi investigado por meio do modelo de Weber e Morris utilizando a Equação 24.

O equilíbrio de adsorção foi determinado por meio de ensaios de isotermas de adsorção. Para isso, 25 mL de solução de CIP, com concentrações de 10 a 100 mg L⁻¹, foram colocados em contato com o resíduo adsorvente (dosagem de 2 g L⁻¹) sob agitação (110 rpm). As isotermas foram mantidas em temperatura constante (298K, 308K e 318K). Os dados obtidos foram ajustados aos modelos de equilíbrio de Langmuir, Sips e Toth (Equações 4, 9 e 15).

Os parâmetros termodinâmicos foram avaliados a partir dos dados das isotermas de adsorção, permitindo uma melhor compreensão do mecanismo de adsorção. Para obter esses parâmetros, a constante de equilíbrio termodinâmico (K_e) foi obtida a partir do modelo que melhor se ajustou aos dados da isoterma. As Equações 25 e 26 foram

utilizadas para calcular ΔG , ΔH e ΔS . Os coeficientes de inclinação e intercepto da curva ΔG (kJ mol^{-1}) versus temperatura (K) forneceram os valores de ΔH e ΔS , respectivamente (Manzar *et al.*, 2021).

Os estudos de regeneração foram realizados em três ciclos de adsorção e dessorção. Cerca de 0,1 g de cada resíduo siderúrgico foi utilizado em 25 mL de solução de CIP (20 mg L^{-1}) em pH 7, sob agitação por 24 horas. Após isso, a mistura foi centrifugada e a concentração residual do fármaco foi medida. O resíduo adsorvente foi então seco e regenerado com 10 mL de solução de NaOH 0,1 M. O resíduo siderúrgico regenerado foi novamente seco a 105°C para ser utilizado no próximo ciclo de adsorção (Manzar *et al.*, 2022; Afzal *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2014; Zubair *et al.*, 2022a). A eficiência de regeneração foi determinada pela Equação 38 (Wang *et al.*, 2015).

$$\text{Eficiência de regeneração (\%)} = \frac{Q_n}{Q_0} \times 100 \quad (38)$$

onde Q_0 e Q_n representam a capacidade de adsorção inicial e a capacidade de adsorção após n ciclos de geração, respectivamente.

6.3 Resultados

6.3.1 Efeito do pH

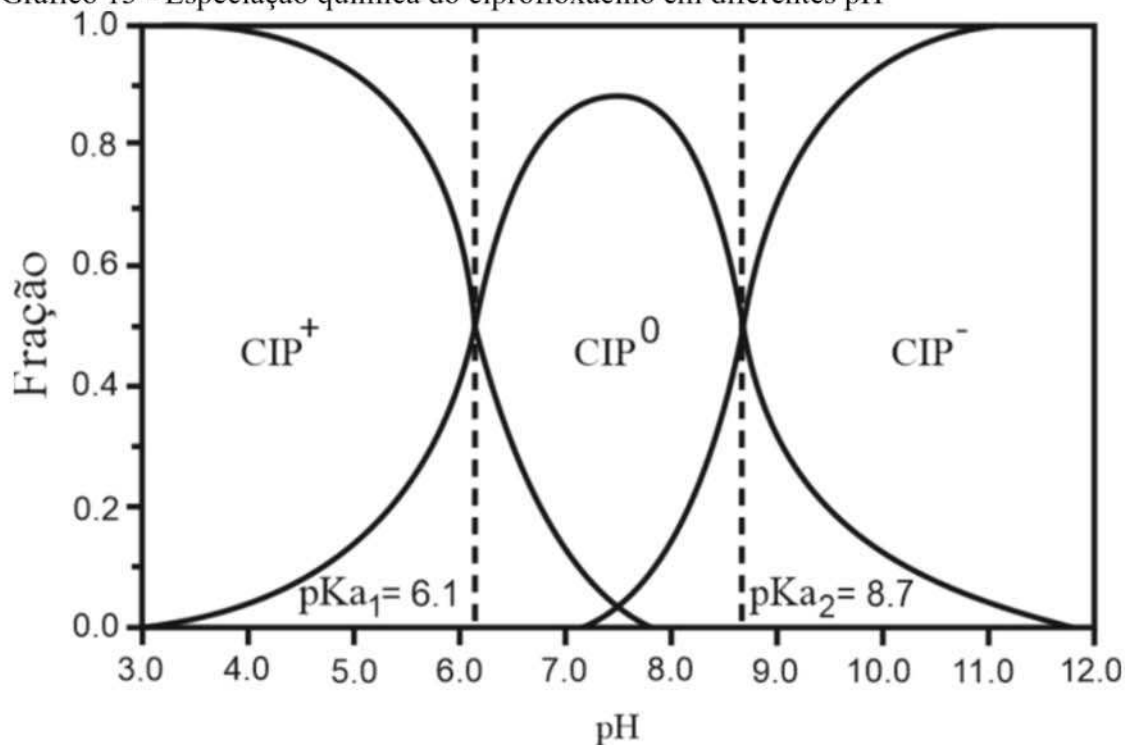
O pH da solução é um parâmetro crucial nos processos de adsorção, pois afeta diretamente a interação entre adsorventes e adsorvatos. A variação do pH altera as cargas superficiais dos adsorventes e pode modificar a protonação dos grupos funcionais presentes na superfície dos materiais, influenciando, portanto, a eficiência do processo de adsorção (Beltrame *et al.*, 2018).

No caso do ciprofloxacino (CIP), um antibacteriano da classe das fluoroquinolonas, sua estrutura molecular inclui uma alquilamina secundária, duas arilaminas terciárias e um ácido carboxílico, além de um átomo de flúor conjugado ao grupo funcional do ácido carboxílico (Balarak; Mostafapour; Joghataei, 2017). Devido a esses múltiplos grupos funcionais, o CIP apresenta caráter anfotérico, assumindo diferentes formas iônicas dependendo do pH da solução: catiônica, neutra ou aniônica.

Os valores de pKa do ciprofloxacino ($pK_{a1} = 6,1$ e $pK_{a2} = 8,7$) indicam que a molécula possui dois locais de protonação (Gráfico 13). Quando o pH está abaixo de pK_{a1} , o CIP encontra-se na forma protonada (CIP^+). Em condições onde o pH está entre pK_{a1} e pK_{a2} , a molécula assume uma forma neutra (CIP^0). Já quando o pH é superior a pK_{a2} , a forma predominante é a aniônica (CIP^-) (Bizi; El Bachra, 2020). Isso demonstra que a adsorção de CIP em adsorventes é fortemente dependente do pH da solução, já que diferentes formas iônicas podem interagir de maneiras distintas com as superfícies dos adsorventes.

Portanto, o controle do pH é essencial para otimizar a remoção de ciprofloxacino em sistemas de adsorção, uma vez que ele regula as interações eletrostáticas entre o fármaco e o adsorvente.

Gráfico 13 - Especiação química do ciprofloxacino em diferentes pH



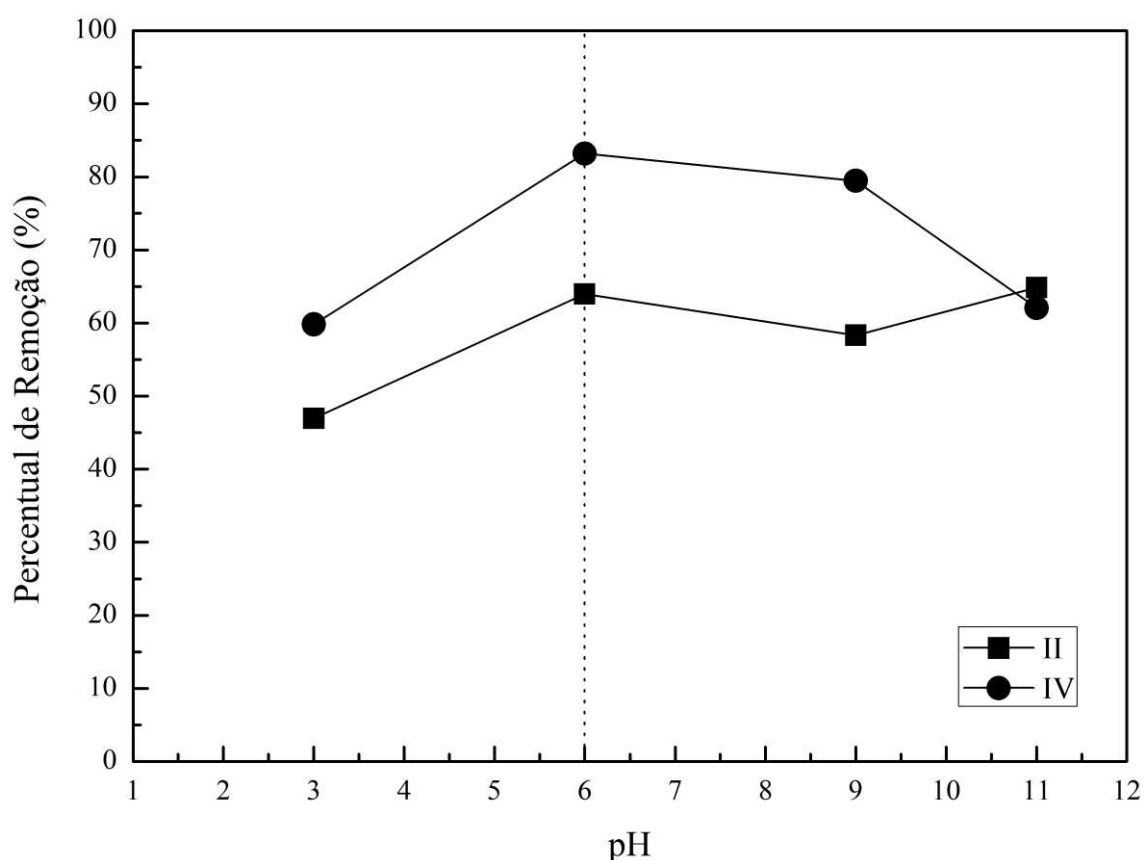
Fonte: Adaptado de Bizi e Bachara (2020).

No Gráfico 14, observamos o comportamento da adsorção de ciprofloxacino (CIP) nos resíduos II e IV em diferentes faixas de pH (3-11). O adsorvente II apresentou eficiência de adsorção particularmente elevada na faixa de pH de 6 a 11, enquanto o resíduo IV demonstrou maior eficácia na remoção de CIP em pH entre 6 e 9. Com base nesses resultados, a adsorção do CIP foi mais eficiente em condições próximas ao pH

neutro, especialmente em pH 6, onde a molécula de ciprofloxacino tende a assumir sua forma zwitteriônica, na qual ela possui tanto cargas positivas quanto negativas, o que pode favorecer a interação eletrostática com a superfície dos adsorventes.

Dessa forma, para otimizar os experimentos subsequentes, as soluções de CIP foram ajustadas para pH 7 utilizando soluções de HCl 0,1 N e NaOH 0,1 N. Essa escolha foi motivada pelos resultados experimentais que indicaram uma melhor performance de adsorção nessa condição de pH, garantindo maior remoção do fármaco em solução.

Gráfico 14 - Efeito da variação do pH (3-11) na adsorção de ciprofloxacino utilizando os resíduos II e IV



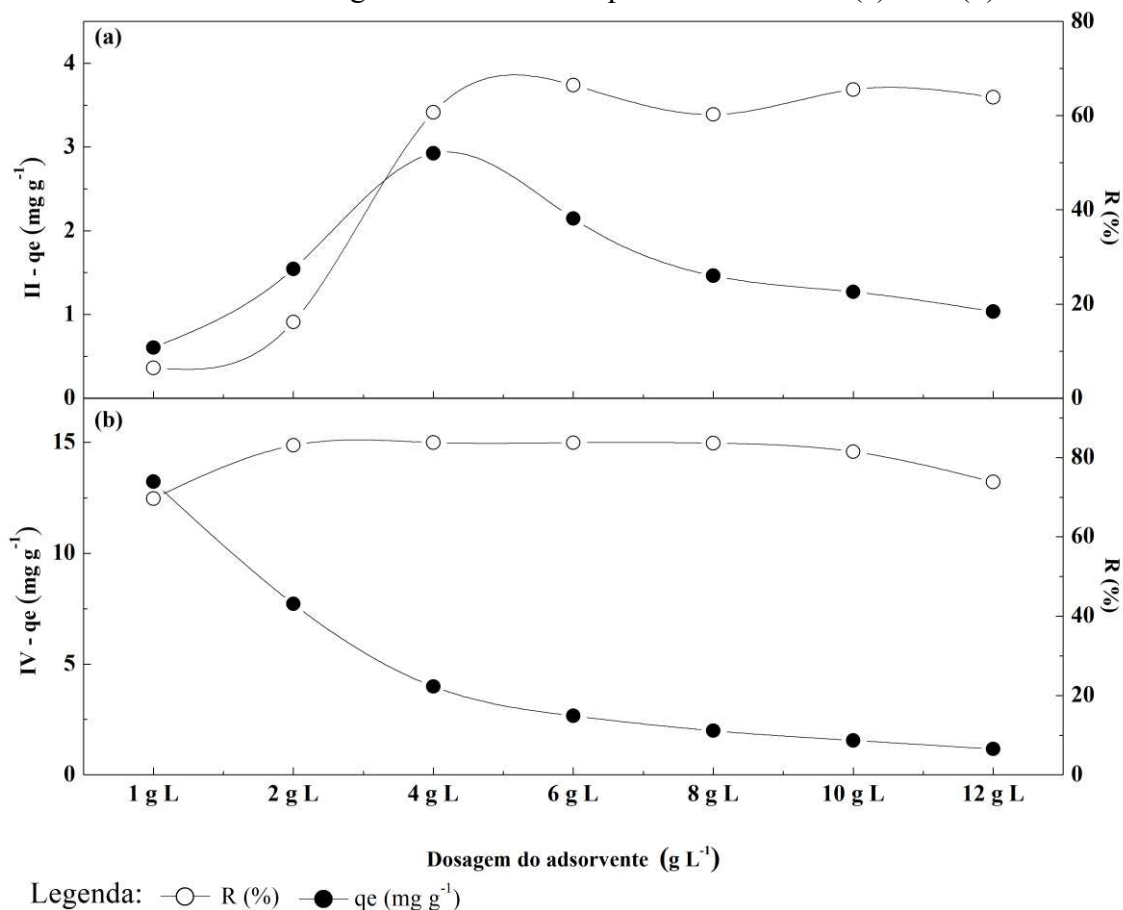
Fonte: Elaborado pelo autor.

6.3.2 Efeito da dosagem do adsorvente

No Gráfico 15, é apresentado o efeito da dosagem do adsorvente para os resíduos II e IV na adsorção de ciprofloxacino (CIP). Pode-se observar que, tanto para o resíduo II quanto para o IV, a remoção do CIP se mantém constante a partir de uma determinada massa do adsorvente, enquanto a capacidade de adsorção diminui. Essa característica se deve principalmente à maior disponibilidade de sítios de ligação para adsorção (Demirezen; Yıldız; Yılmaz, 2019). A capacidade adsorptiva (q , mg g^{-1})

diminui devido à redução da razão adsorvato/adsorvente (Silva *et al.*, 2018). Diante disso, as melhores condições de adsorção de CIP encontradas neste estudo foram para o resíduo II com dosagem de 4 g L^{-1} ($R\% = 60,8\%$; $q_e = 2,94 \text{ mg g}^{-1}$), e para o resíduo IV com dosagem de 2 g L^{-1} ($R\% = 83,1\%$; $q_e = 7,71 \text{ mg g}^{-1}$).

Gráfico 15 - Efeito da dosagem do adsorvente para os resíduos II (a) e IV (b)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Diante dos resultados encontrados, o resíduo IV mostrou ser um adsorvente superior ao resíduo II. Portanto, os testes fundamentais de cinética, isoterma, termodinâmica e estudos de regeneração serão realizados somente para o material IV.

6.3.3 Cinética de Adsorção

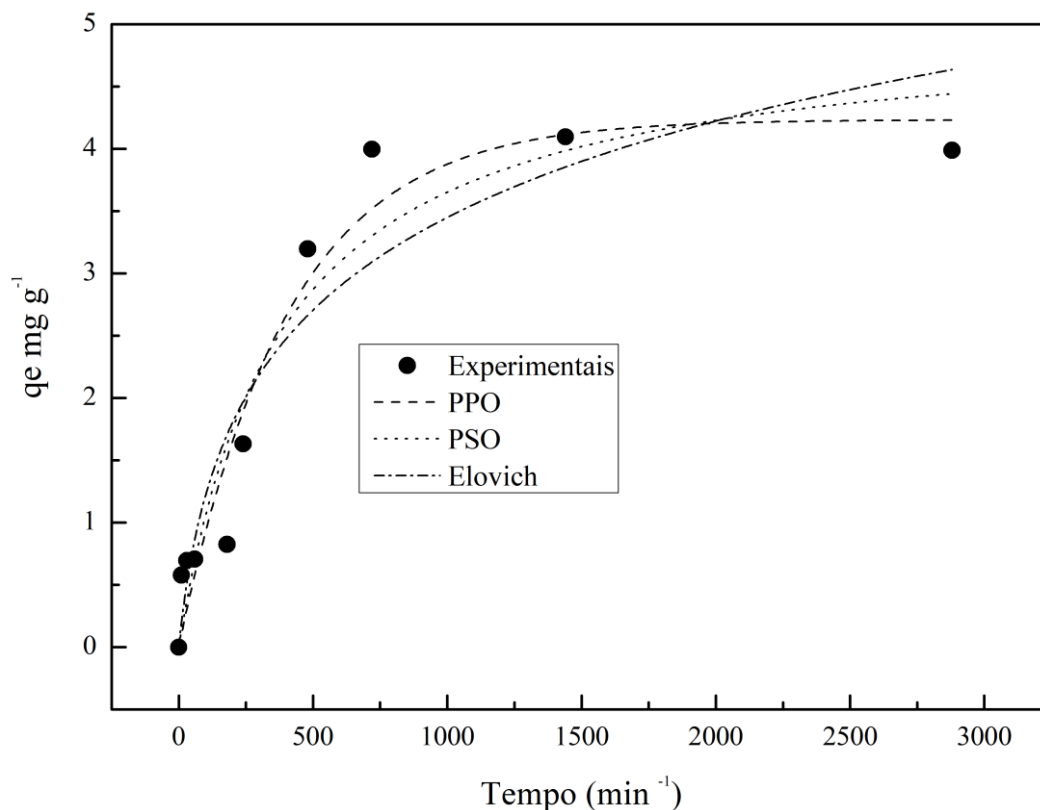
Tão importante quanto conhecer as características de equilíbrio de um sistema sólido/solução é conhecer suas características cinéticas, visto que este é um parâmetro essencial, pois fornece informações fundamentais para o projeto e operação de

equipamentos de adsorção para tratamento de águas residuais (Plazinski, 2010; Ho, 2006; Lima; Adebayo; Machado, 2015). Dessa forma, a compreensão da natureza de um processo cinético é essencial para o dimensionamento adequado das condições operacionais de um projeto (Rudzinski; Plazinski, 2007). A partir da análise cinética, pode-se estabelecer a taxa de adsorção do soluto, que determina o tempo de residência necessário para a conclusão da reação de adsorção. Além disso, é possível conhecer a escala de um aparelho de adsorção com base nas informações cinéticas (Dubey; Rao, 2012).

O efeito do tempo de contato na adsorção de CIP e os ajustes aos parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, com os respectivos valores de correlação, são mostrados no Gráfico 16 e na Tabela 27. Inicialmente, como pode ser visto no Gráfico 16, a taxa de adsorção do CIP foi alta durante os primeiros 500 minutos e posteriormente diminuiu, indicando a ocorrência de numerosos sítios ativos disponíveis na superfície adsorvente, que ao longo do processo de adsorção foram ocupados, ocasionando a diminuição gradual da taxa de adsorção (Mao *et al.*, 2016), atingindo o equilíbrio em 1500 minutos.

Os parâmetros de correlação para a cinética de adsorção nos modelos, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, foram utilizados para estudar a cinética de adsorção e podem ser verificados na Tabela 27. Como mostrado, a adsorção de CIP no adsorvente ajusta-se bem ao modelo de cinética de pseudo-primeira ordem, apresentando os melhores valores de $R^2=0,9407$ e $RSS = 1,2996$. Na avaliação da adsorção de ciprofloxacino utilizando nanocompósitos de hematita e ferrita modificados com nanotubos de carbono, os estudos cinéticos também se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem, indicando que, no processo de adsorção, o controle de transferência de massa é governado por uma reação física (Yao *et al.*, 2023). Os dados cinéticos dos compostos formados por ferritas/ácido húmico utilizados para a adsorção de CIP em pH ajustado para 7 também se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem (Urdiales *et al.*, 2020).

Gráfico 16 - Curvas cinéticas obtidas para adsorção de ciprofloxacino no resíduo IV e ajustes para pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem (PSO) e equação Elovich a 298 K



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 27 - Parâmetros obtidos por ajustes dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e equação Elovich

Ajuste dos parâmetros cinéticos			
Pseudo-primeira ordem			
$q_{e,1}$ (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	RSS
$4,233 \pm 0,31$	$0,003 \pm 5,03 \times 10^{-6}$	0,9407	1,2996
Pseudo-segunda ordem			
$q_{e,2}$ (mg g^{-1})	k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	RSS
$5,018 \pm 0,59$	$(5,329 \pm 2,43) \times 10^{-7}$	0,9132	1,9027
Elovich			
α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	β (g mg^{-1})	R^2	RSS
$0,022 \pm 0,01$	$0,864 \pm 0,2236$	0,878	2,6733

Fonte: Elaborado pelo autor.

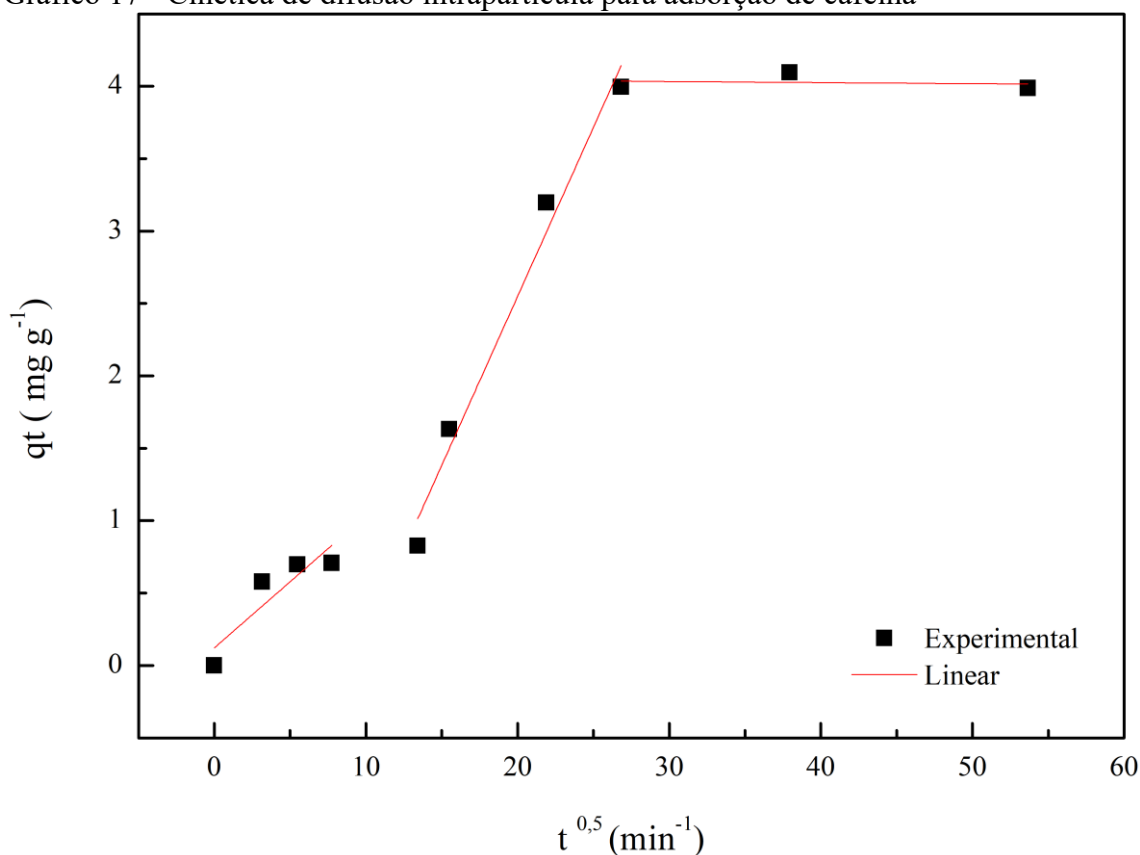
A equação de Lagergren, ou equação de pseudo-primeira ordem, descreve a cinética de adsorção de uma espécie *ii* em uma partícula adsorvente por meio de uma equação de primeira ordem. Esta equação afirma que a taxa de adsorção é proporcional à "distância para o equilíbrio". À medida que o tempo avança, a distância ao equilíbrio

diminui e desaparece quando o equilíbrio é alcançado (Rodrigues; Silva, 2016). Esse modelo é aplicável para faixas de tempo de adsorção mais longas, desde que o sistema de adsorção não esteja longe do equilíbrio (Rudzinski; Plazinski, 2007).

De maneira geral, as interpretações de modelos teóricos da cinética de adsorção têm sido objeto de muitas publicações. Os mais populares podem ser classificados em dois grupos: (1) o grupo de modelos que assume que a difusão intrapartícula controla a taxa de adsorção e (2) o grupo de modelos onde a taxa de adsorção é assumida como governada pela taxa das reações de adsorção que ocorrem em uma interface sólido/líquido (Rudzinski; Plazinski, 2007).

Geralmente, um processo de adsorção sólido-líquido é caracterizado por um processo de difusão. Se a curva de difusão intrapartícula passa pela origem, isso indica que a difusão intrapartícula é a única que limita a taxa de adsorção (Almeida-Naranjo *et al.*, 2021). No entanto, os gráficos de q_t versus $t^{1/2}$ (Gráfico 17) para o resíduo IV podem apresentar uma multilinearidade, o que sugere que duas ou mais etapas controladoras podem estar ocorrendo simultaneamente (Silva *et al.*, 2015).

Gráfico 17 - Cinética de difusão intrapartícula para adsorção de cafeína



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando o Gráfico 17, podemos verificar a divisão no modelo intrapartícula em três regiões lineares: (i) a transferência de massa externa para a superfície do adsorvente ou o limite-difusão em camada do ciprofloxacino; (ii) o estágio de adsorção gradual em que ocorre a difusão intrapartícula do CIP no sítio ativo do adsorvente para atingir a etapa de limitação da velocidade; e (iii) o estágio final de equilíbrio é alcançado e os sítios de adsorção são saturados (Feng *et al.*, 2020).

6.3.4 Equilíbrio de adsorção

A adsorção tem incentivado muitos pesquisadores a entender melhor a dinâmica desse processo. Um aspecto crucial deste estudo é o uso de isotermas de adsorção e suas equações correspondentes, que fornecem uma descrição abrangente dos processos de adsorção. Essas isotermas preveem a quantidade de material adsorvido em função da pressão ou concentração a uma temperatura constante (Majd *et al.*, 2022).

Neste estudo, os dados experimentais e os ajustes dos modelos não lineares de Langmuir, Sips e Toth podem ser verificados na Tabela 28 e no Gráfico 18. De modo geral, o modelo Sips proporcionou o melhor ajuste para todas as temperaturas, uma vez que os valores de RSS foram inferiores aos obtidos pelos outros dois modelos. Esse comportamento pode ser atribuído à maior complexidade da equação de Sips, que leva em consideração a heterogeneidade da superfície sólida, evitando a restrição causada pela concentração crescente de adsorvato encontrada na isoterma de Freundlich (Álvarez *et al.*, 2015; De Franco *et al.*, 2017; Majd *et al.*, 2022).

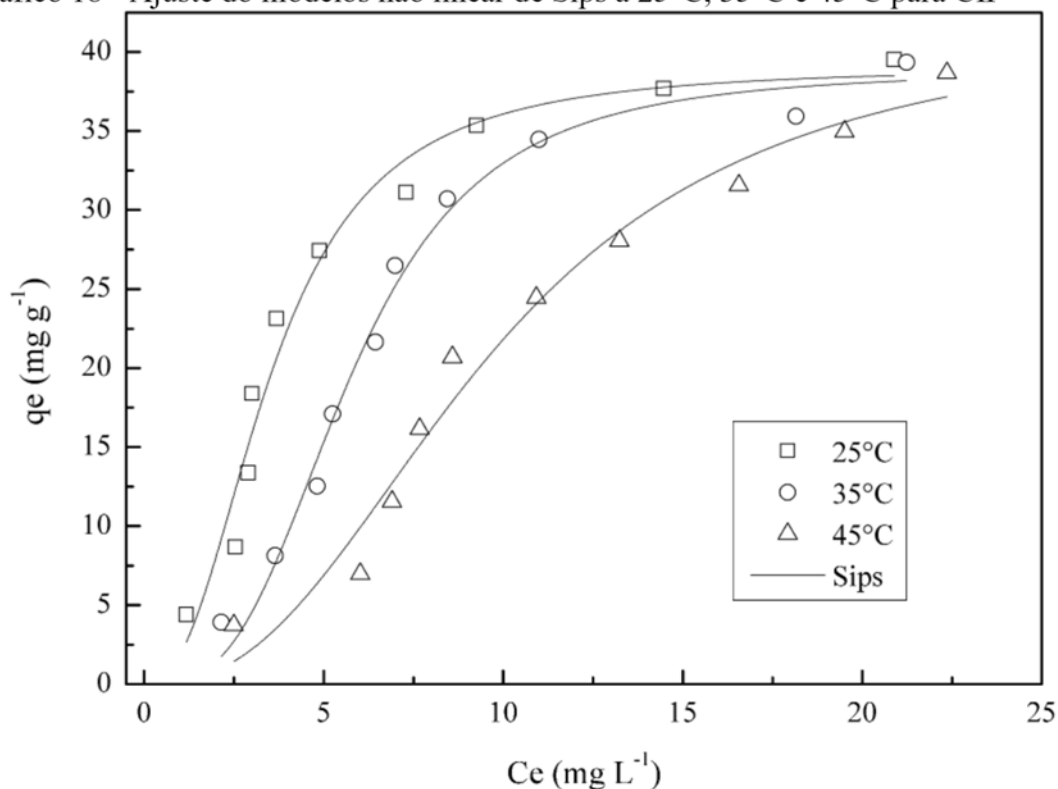
O modelo de isotermas de Sips foi desenvolvido para reconhecer e resolver o problema do aumento contínuo na quantidade adsorvida quando a concentração aumenta, o que geralmente é experimentado no modelo de isotermas de Freundlich (Sips, 1948). Essa isoterma que integra elementos dos modelos de Langmuir e Freundlich. Esses dois modelos se manifestam dependendo da concentração do adsorvido. Em concentrações elevadas do adsorvente, o modelo prevê a adsorção em uma única camada (semelhante à isoterma de Langmuir), enquanto em concentrações baixas do adsorvente, o modelo segue a isoterma de Freundlich (Yousef; Qiblawey; El-Naas, 2020). O coeficiente n do modelo de Sips é um indicativo da heterogeneidade da superfície, sendo mais heterogênea quanto mais próximo de zero for o valor deste parâmetro (Girish, 2017). Nesse estudo o valor encontrado para n é maior que 2, o que sugeri maior homogeneidade da superfície.

Tabela 28 - Ajustes dos modelos não lineares de Langmuir, Sips e Toth nas temperaturas de 25°C a 45°C

Isotermas	Dados	Ajuste não linear das isotermas de CIP		
		25°C	35°C	45°C
Langmuir	q_{\max} (mg g^{-1})	55,98	71,18	192,68
	K_L	0,148	0,065	0,012
	R^2_{adj}	0,9025	0,8715	0,9408
	RSS	119,90	156,31	67,49
Sips	q_{\max} (mg g^{-1})	39,05	38,83	41,85
	K_{sp}	0,28	0,17	0,11
	N_{sp}	2,39	3,12	2,47
	R^2_{adj}	0,9650	0,9843	0,97
	RSS	37,63	16,73	29,77
Toth	q_{\max} (mg g^{-1})	134,90	231,46	282,31
	K_T	0,075	0,046	0,031
	n_T	1,73	3,14	4,23
	R^2_{adj}	0,9331	0,9224	0,9436
	RSS	72,01	82,73	56,34

Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 18 - Ajuste do modelos não linear de Sips a 25°C, 35°C e 45°C para CIP



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 28, pode-se verificar que, à medida que a temperatura aumenta, a capacidade de adsorção também cresce em todos os modelos isotérmicos utilizados, atingindo uma capacidade de adsorção máxima de 282,31 mg g^{-1} para o modelo de Toth, seguido de 192 mg g^{-1} para o modelo de Langmuir, e finalizando com uma capacidade de

adsorção de 41,85 mg g⁻¹ para o modelo de Sips. Considerando os dados de equilíbrio para a remoção de ciprofloxacino, o resíduo IV apresentou um desempenho excelente em comparação com a literatura. Por exemplo, no estudo realizado por Lin e Len (2020), nanopartículas de Fe₃O₄ foram utilizadas para a adsorção de ciprofloxacino. Nesse estudo, os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich, com uma capacidade de adsorção máxima de 24 mg g⁻¹. O uso de casca de pistache revestida com nanopartículas de ZnO (CPS) para a adsorção de ciprofloxacino a partir de uma solução aquosa ajustou-se bem ao modelo de Langmuir, obtendo uma capacidade de adsorção máxima de 92,45 mg g⁻¹ (Mohammed *et al.*, 2020). O compósito magnético de carbono (Fe₃O₄/C) também foi utilizado para a adsorção de ciprofloxacino, com os dados experimentais ajustando-se melhor ao modelo de Langmuir, alcançando uma capacidade de adsorção de 90,1 mg g⁻¹ (Mao *et al.*, 2016).

6.3.5 Termodinâmica de adsorção

A estimativa dos parâmetros termodinâmicos (ΔG_{ads} , ΔH_{ads} e ΔS_{ads}) foi obtida a partir do melhor ajuste do K obtido nas isotermas de adsorção em função da temperatura, variando de 298 K a 318 K, e os resultados estão descritos a seguir (Tabela 29 e Gráfico 19). Para isso, o valor de K_{sp} em L mg⁻¹ foi convertido em mol L⁻¹, já que a constante de equilíbrio padrão (K) para o cálculo de ΔG° deve ser um parâmetro adimensional, conforme a IUPAC.

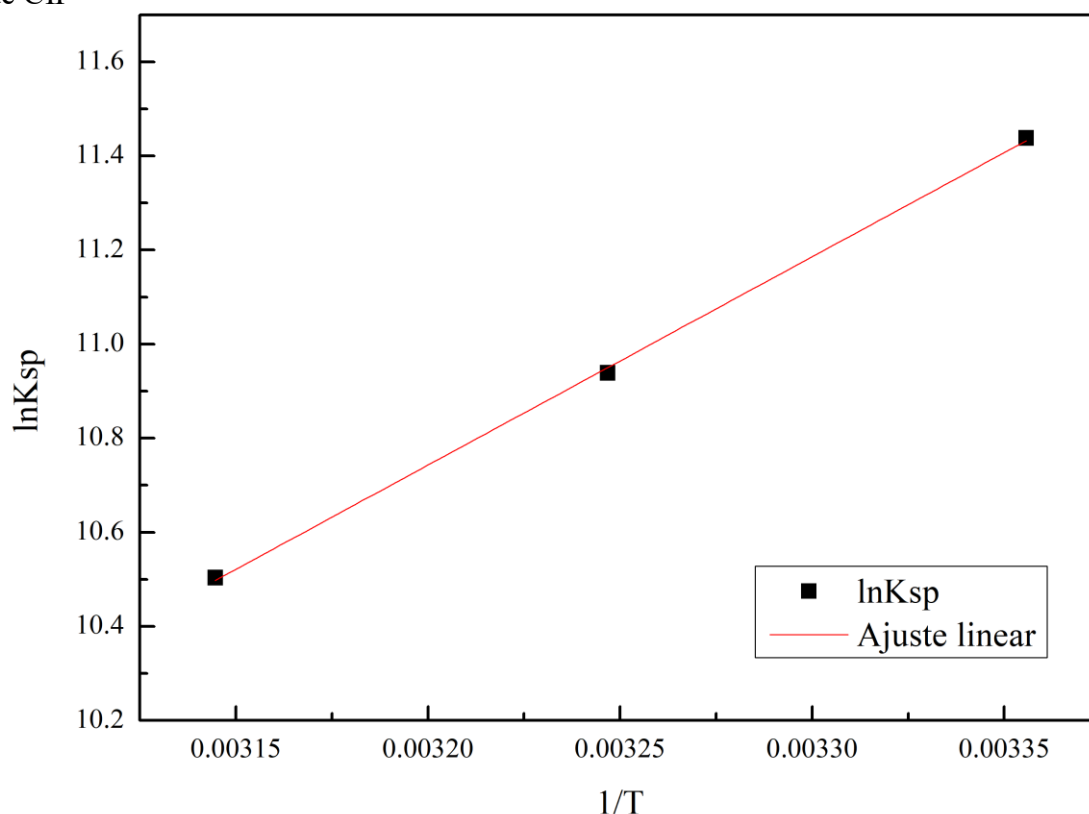
Tabela 29 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção de CIP utilizando o resíduo IV.

FÁRMACO	T (K)	K _{sp} L mol ⁻¹	ΔG° kJ mol ⁻¹	ΔH° kJ mol ⁻¹	ΔS° J mol ⁻¹ K ⁻¹	R ²	SSQ
CIP	298	92769,6	-28,39			0,9992	0,0002
	308	56324,4	-28,01	-36,82	-28,51		
	318	36445,2	-27,77				

Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico de ln K_{sp} versus 1/T fornece, em sua maioria, uma relação linear, a partir da qual, pela inclinação e intercepto, podemos determinar ΔH e ΔS (Gráfico 19). A entalpia de adsorção (ΔH) é um parâmetro termodinâmico fundamental que indica a quantidade de energia envolvida no processo de adsorção. Quando os valores de ΔH são positivos, o processo é endotérmico; valores negativos indicam um processo exotérmico (Debrassi, Largura e Rodrigues, 2011).

Gráfico 19 - Parâmetros de Sips em função da temperatura termodinâmica na adsorção de CIP



Fonte: Elaborado pelo autor.

A magnitude de ΔH também pode fornecer uma ideia sobre o tipo de sorção. O calor desenvolvido durante a adsorção física está na mesma ordem de grandeza dos calores de condensação, ou seja, entre 2,1 e 20,9 kJ mol⁻¹, enquanto os valores de quimissorção geralmente variam entre 80 e 200 kJ mol⁻¹ (Anastopoulos e Kyzas, 2015). Segundo Lima *et al.*, (2021), a maioria dos processos de adsorção é de natureza física, não quimissorção. A quimissorção ocorre quando há mudanças na entalpia em torno de 200 kJ mol⁻¹, enquanto a adsorção física apresenta mudanças de entalpia em torno de 40 kJ mol⁻¹. Alguns autores confundem interações como ligações de hidrogênio, interações π - π , interações n- π (doação e aceitação de elétrons) e atração eletrostática com quimissorção. No entanto, essas interações possuem energias <80 kJ mol⁻¹, indicando que são formas de adsorção física.

O valor de ΔH obtido neste estudo foi -36,82 kJ mol⁻¹, indicando ligações fracas entre as moléculas de adsorvato e a superfície adsorvente, o que é comum em adsorção física, onde moléculas ou átomos aderem à superfície do adsorvente liberando energia (Beltrame *et al.*, 2018).

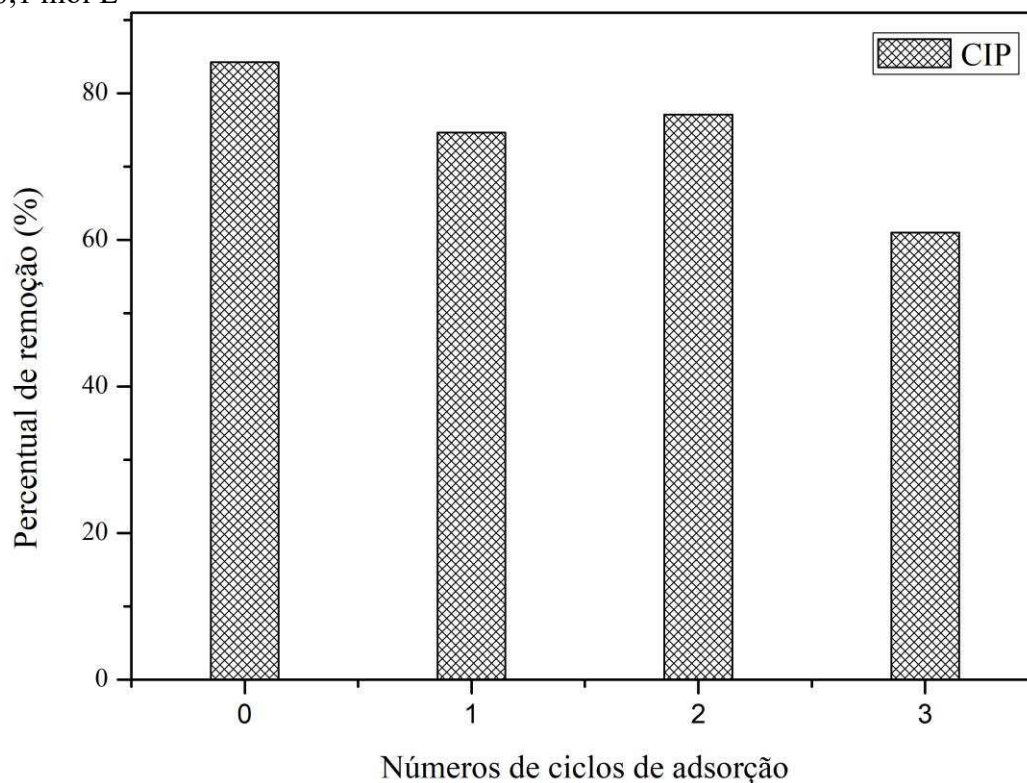
A variação da energia livre de Gibbs indica a espontaneidade do processo quando $\Delta G < 0$. Os valores de ΔG variaram entre $-27,77$ e $-28,39$ kJ mol⁻¹. Geralmente, a mudança de energia livre para adsorção física (fisissorção) está entre -20 e 0 kJ mol⁻¹, enquanto a adsorção química (quimissorção) ocorre na faixa de -80 a 400 kJ mol⁻¹ (Shin e Kim, 2016; Yao *et al.*, 2023), sugerindo, dessa forma, a predominância de adsorção física.

Conforme verificado na Tabela 29, a constante da taxa de adsorção diminuiu com o aumento da temperatura, sugerindo que a adsorção de CIP nos resíduos siderúrgicos é um processo exotérmico. Além disso, o aumento da energia livre de Gibbs (ΔG) com o aumento da temperatura ilustra que a força motriz da sorção diminuiu devido à ocupação de locais de sorção de alta energia (Zhang *et al.*, 2019).

6.3.6 Ciclos de regeneração

Os ensaios de adsorção e dessorção utilizando o resíduo IV foram conduzidos para avaliar a eficiência e viabilidade desse adsorvente ao longo dos ciclos de adsorção e dessorção (Gráfico 20).

Gráfico 20 - Estudo de regeneração do IV na adsorção de CIP utilizando NaOH 0,1 mol L⁻¹



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após três ciclos, observou-se uma diminuição na capacidade de adsorção em cada ciclo subsequente. Esse declínio pode ser atribuído à redução da área superficial e à diminuição da força dos grupos funcionais presentes no material (Afzal *et al.*, 2018). No entanto, a capacidade de adsorção permaneceu acima de 60% nos três ciclos. Esses resultados indicam que o resíduo IV pode ser um adsorvente econômico para o tratamento de águas residuais contendo CIP.

6.4 Conclusão

Os resultados dos ensaios de adsorção demonstraram que, de modo geral, as amostras apresentaram uma eficiência mais significativa no processo de remoção de CIP para os resíduos II e IV. No entanto, os estudos fundamentais foram realizados somente para o resíduo IV, que demonstrou maior seletividade. Os experimentos de eficiência na remoção de CIP indicaram que o equilíbrio foi alcançado em 1500 min^{-1} , com uma massa adsorvente de 2 g L^{-1} em pH 7. A análise dos modelos de adsorção do CIP pelas amostras revelou que a isoterma de Sips se ajustou melhor aos dados experimentais, indicando homogeneidade no sistema. O processo de adsorção de CIP pelo resíduo IV foi determinado como espontâneo, exotérmico e predominantemente via fisissorção. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção do resíduo IV permaneceu acima de 60% ao longo de três ciclos consecutivos, sugerindo que o resíduo IV pode ser uma opção econômica viável como adsorvente para o tratamento de águas residuais contendo ciprofloxacino.

7 ADSORÇÃO DOS FÁRMACOS CAFEÍNA E CIPROFLOXACINO EM SOLUÇÃO AQUOSA, UTILIZANDO COMO ADSORVENTE UM BIOCARVÃO DE PÓ DE SERRAGEM SUPORTADO COM RESÍDUOS SIDERÚRGICOS

RESUMO

O presente trabalho relata a preparação de biocarvão a partir de resíduo de pó de serragem (BCS₅₀₀) e a impregnação deste em resíduos siderúrgicos (IIC₅₀₀, IVC₅₀₀ e VIC₅₀₀) com o objetivo de melhorar a capacidade de adsorção desses materiais na remoção de cafeína (CFN) e ciprofloxacino (CIP) em solução aquosa. A caracterização dos materiais foi realizada por meio de isotermas de adsorção e dessorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX). O melhor valor de área superficial BET foi obtido para o BCS₅₀₀ (S_{BET} = 187 m² g⁻¹). As melhores condições de estudo foram obtidas em pH 7, com uma dosagem de adsorvente de 2 g L⁻¹. Os dados cinéticos foram preferencialmente ajustados à equação cinética de Elovich, o que indica que o processo de adsorção é predominantemente químico. Os dados de equilíbrio para a adsorção de CIP e CFN em BCS₅₀₀ foram melhor representados pela isoterma de Sips, sugerindo adsorção em monocamada, com os melhores valores obtidos para R² e RSS.

Palavras-chave: ciprofloxacino; adsorção; resíduo siderúrgico.

ABSTRACT

The present work reports the preparation of biochar from sawdust residue (BCS₅₀₀) and its impregnation into steel industry waste (IIC₅₀₀, IVC₅₀₀, and VIC₅₀₀) with the aim of improving the adsorption capacity of these materials for the removal of caffeine (CFN) and ciprofloxacin (CIP) from aqueous solutions. The materials were characterized using N₂ adsorption-desorption isotherms, scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray diffraction (XRD). The highest BET surface area value was obtained for BCS₅₀₀ (S_{BET} = 187 m² g⁻¹). The best study conditions were achieved at pH 7, with an adsorbent dosage of 2 g L⁻¹. The kinetic data were preferably fitted to the Elovich kinetic equation, indicating that the adsorption process is

predominantly chemical. The equilibrium data for the adsorption of CIP and CFN onto BCS₅₀₀ were best represented by the Sips isotherm, suggesting monolayer adsorption, with the best values obtained for R² and RSS.

Keywords: ciprofloxacino; adsorption; steel industry waste.

7.1 Introdução

Os contaminantes emergentes (CEs) são produtos químicos encontrados em diversas matrizes ambientais em escala global, como resultado dos novos hábitos de consumo. Os CEs, em sua maioria, não são regulamentados, apresentando riscos ambientais e para a saúde humana (Gwenzi *et al.*, 2021; Khan *et al.*, 2020). Esses compostos incluem uma ampla gama de substâncias, como pesticidas, produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, detergentes, subprodutos de desinfecção e retardadores de chama (Teodosiu *et al.*, 2018). Entre os CEs, os produtos farmacêuticos têm apresentado grande preocupação nos últimos anos devido à sua ampla distribuição no ambiente aquático, sua pseudo-persistência e alta atividade biológica, tornando-se uma ameaça à vida aquática e à saúde humana (Hidayati *et al.*, 2021).

A ciprofloxacina (CIP) e a cafeína (CFN) são dois fármacos de uso abrangente que têm atraído bastante atenção dos pesquisadores nos últimos anos devido às suas características e distribuição nos corpos hídricos (Danner *et al.*, 2019; Jurado, Walther, Díaz-Cruz, 2019; Qiu *et al.*, 2022; Stuart *et al.*, 2012; Ravi, Choi, Choe, 2020; Tran *et al.*, 2014).

A CIP é um antibiótico do grupo das fluoroquinolonas com amplo espectro de ação, utilizado no tratamento de infecções bacterianas em humanos, animais e plantas (Rasoulzadeh *et al.*, 2019). Devido às suas vantagens de baixo custo e amplo espectro de atividade antimicrobiana, a CIP recebeu extenso uso e alto consumo. Desde então, a descarga de CIP na água aumentou rapidamente em todo o mundo nos últimos anos (Yang *et al.*, 2020). Assim como a maioria dos antibióticos, a CIP demonstrou ser relativamente resistente à biodegradação e genotóxica para organismos aquáticos (Bizi; El Bachra, 2020). A detecção desse antibiótico é encontrada em níveis que variam de nanogramas por litro (ng L⁻¹) a miligramas por litro (mg L⁻¹), sugerindo uma contaminação significativa. Essa contaminação pode resultar de práticas ineficientes de remoção de resíduos em sistemas de tratamento de água, descarte inadequado de medicamentos ou

uso indiscriminado de antibióticos na medicina humana e veterinária (Yang *et al.*, 2020). Embora esteja presente em baixas concentrações na água, pode favorecer o surgimento de bactérias resistentes a antibióticos (Avcı, İnci, Baylan, 2020). A resistência a antibióticos é uma das preocupações globais mais prementes da medicina, com patógenos altamente resistentes de muitas espécies que se mostram difíceis de tratar (Redgrave *et al.*, 2014). A introdução de grandes quantidades de bactérias resistentes a antibióticos no ambiente aquático, devido à falta de tratamento adequado de efluentes farmacêuticos, representa uma séria ameaça para o ecossistema e a saúde humana (Elessawy *et al.*, 2020).

A CFN é um alcaloide usado como estimulante cardíaco, cerebral e respiratório, e também pode ser utilizada associada a outros medicamentos para acelerar o efeito analgésico (Sotelo *et al.*, 2012). Além disso, a cafeína é encontrada em chás, cafés, refrigerantes, chocolates e alguns tipos de doces (Buerge *et al.*, 2011), e seu consumo médio por pessoa é de cerca de 200 mg por dia. Dessa forma, a CFN é considerada um dos produtos farmacêuticos mais difundidos no mundo (Álvarez *et al.*, 2015).

A cafeína é rapidamente absorvida pelo trato gastrointestinal após a ingestão. Após a absorção, ela é distribuída pelo corpo e atinge concentrações máximas na corrente sanguínea geralmente cerca de 1 a 2 horas após o consumo. O tempo exato pode variar de pessoa para pessoa devido a fatores como o metabolismo individual, a presença de alimentos no estômago e outros fatores (Canela *et al.*, 2014). A excreção ocorre em até 48 horas, principalmente pela urina, onde cerca de 1 a 10% é excretado (Thorn *et al.*, 2012). A cafeína excretada alcança subsequentemente as estações de tratamento de efluentes e, por conseguinte, entra no ciclo da água (Beltrame *et al.*, 2018).

Embora apresente uma excelente eficiência de remoção durante o tratamento de águas residuais (Kosma, Lambropoulou, Albanis, 2014), com valores acima de 99,5% (Li *et al.*, 2020), a cafeína é frequentemente detectada em águas superficiais e subterrâneas, indicando que a quantidade introduzida no ambiente é maior do que a capacidade de degradação. Os métodos tradicionais de tratamento de água podem não ser eficazes na remoção completa da cafeína, levando à sua persistência em sistemas aquáticos (Zhu, Chen, Li, 2013).

As estações de tratamento de águas residuais urbanas são consideradas uma das principais fontes pontuais de CEs para o meio ambiente, pois geralmente não são projetadas para removê-las efetivamente. Devido à sua aplicação extensiva, sua ocorrência e liberação contínuas tornaram-se um problema urgente que requer medidas

de controle (Lofrano *et al.*, 2021), especialmente a redução da toxicidade desses compostos (Deng *et al.*, 2021). Portanto, a remoção de produtos farmacêuticos das águas residuais é uma questão complexa de preocupação ambiental. É importante destacar o desenvolvimento de alternativas aos tratamentos convencionais para melhorar a qualidade dos efluentes, não apenas para lançamento em corpos hídricos receptores, mas também para reuso posterior, como irrigação. Tais tratamentos podem permitir a gestão adequada dos recursos hídricos e alinhar-se com conceitos essenciais como sustentabilidade, ética ambiental e proteção da saúde pública (Labuto *et al.*, 2022).

Dentre as técnicas de tratamento, a adsorção tem sido uma das tecnologias mais adotadas para tratar água e águas residuais carregadas com diversos contaminantes. Isto se deve ao seu baixo custo de processo, simplicidade, alta eficiência de remoção e excelente desempenho de reutilização. No entanto, escolher um material adsorvente adequado e eficaz para um contaminante alvo específico é sempre um desafio. Consequentemente, muitos pesquisadores estão trabalhando continuamente para identificar e sintetizar adsorventes econômicos e ambientalmente benignos para melhorar a remoção de contaminantes da água (Zubair *et al.*, 2022).

De modo geral, o uso de resíduos como adsorventes, além de viabilizar a aplicação do processo de adsorção com baixos custos, possibilita a descoberta de uma aplicação tecnológica para subprodutos considerados inúteis para a indústria, contribuindo para a diminuição do passivo ambiental desse setor (Lima *et al.*, 2020). Portanto, uma ampla gama de materiais de origem sintética e natural tem sido relatada como adsorventes para essa finalidade (Monisha *et al.*, 2022).

Atualmente, os resíduos de madeira representam um importante problema econômico e ambiental. O impacto do descarte inadequado de resíduos de madeira no meio ambiente afeta tanto os ecossistemas aquáticos quanto os terrestres (Tamanna *et al.*, 2020). Os produtos químicos presentes na madeira pós-consumo, no caso de aglomerados, podem lixiviar para o solo, afetando a qualidade do solo, e quando os resíduos atingem os corpos d'água, podem causar poluição e afetar negativamente os ecossistemas aquáticos. Além disso, a queima de resíduos de madeira em incineradores libera contaminantes atmosféricos, incluindo partículas finas e compostos orgânicos voláteis. Esses contaminantes podem ter efeitos adversos na saúde humana, causando problemas respiratórios, cardiovasculares e outros problemas de saúde (Faraca, Boldrin, Astrup, 2019).

A reutilização e reciclagem dos resíduos de madeira são abordagens eficazes para reduzir a poluição ambiental associada a esses materiais. A diversidade de usos e tipos de madeira, bem como os diferentes níveis de contaminação, podem ser tratados de maneiras específicas para maximizar os benefícios ambientais (Faraca, Boldrin, Astrup, 2019). Portanto, a reciclagem desses resíduos de madeira reduz a poluição ambiental (Owoyemi, Zakariya, Elegbede, 2016).

Entre as formas de reciclar os resíduos de madeira, os biocarvões têm chamado bastante atenção, pois são biomateriais ricos em carbono. Os biocarvões são considerados biomateriais de baixo custo, renováveis e sustentáveis. Isso ocorre porque eles podem ser produzidos a partir de biomassa de resíduos biológicos, que podem ser utilizados como matéria-prima por meio de um processo de pirólise relativamente simples (Gwenzi *et al.*, 2021). Além disso, quando a biomassa é queimada, a quantidade de dióxido de carbono liberada é igual à quantidade de dióxido de carbono absorvido na atmosfera pela fotossíntese durante o crescimento dos organismos. Assim, a biomassa tem características ‘neutras em carbono’ que não aumentam a concentração de dióxido de carbono na atmosfera durante seu ciclo de vida. Também deve-se considerar que, quando a biomassa é pirolisada e aplicada ao solo, o dióxido de carbono na atmosfera pode ser sequestrado do solo, resultando em efeito negativo de carbono (Jeon *et al.*, 2021).

O biocarvão, quando preparado, pode ser utilizado puro, funcionalizado ou modificado, além de ser produzido por meio de processos de ativação física, química e térmica (Gwenzi *et al.*, 2021). Em geral, os biocarvões têm alto teor de carbono, área superficial específica, capacidade de troca catiônica e alta porosidade (Wang *et al.*, 2017); no entanto, essas propriedades são afetadas pelas matérias-primas e condições de pirólise do biocarvão (Jeon *et al.*, 2021).

A adsorção de substâncias farmacêuticas utilizando materiais carbonáceos, como o biocarvão, tem recebido atenção substancial por pesquisadores que trabalham no tratamento de água, devido à simplicidade, baixo custo e alto desempenho. Para ampliar a potencialidade desses materiais carbonáceos e superar algumas das suas limitações, particularmente a separação ineficiente de formulações em pó da água tratada, tem sido explorada a incorporação de óxidos de ferro. Esses materiais possuem magnetização, o que permite diminuir o custo de recuperação do adsorvente gasto, pois ele pode ser separado magneticamente (Reguyal, Sarmah, Gao, 2017; Rocha *et al.*, 2020; Reguyal, Sarmah, 2018a, 2018c). Além disso, a impregnação do carvão ativado com óxidos

metálicos fornece uma matriz sólida com maior porosidade, alterando suas propriedades de adsorção (Santos *et al.*, 2018).

A modificação de superfícies, que pode ser obtida pela adição de uma camada superficial inorgânica ou de moléculas orgânicas, além de aprimorar a capacidade adsorvente, também serve para estabilizar as nanopartículas, prevenir a oxidação e prover grupos funcionais específicos que podem ser seletivos para determinados contaminantes (Silva, Pineda, Bergamasco, 2014; Santos *et al.*, 2018; Gonçalves *et al.*, 2009; Costa *et al.*, 2021; Liang *et al.*, 2019; Liyanage *et al.*, 2020; Reguyal, Sarmah, Gao, 2017; Reguyal, Sarmah, 2018b). Dessa forma, o efeito sinérgico do biocarvão associado a óxidos de ferro resultou em propriedades físico-químicas aprimoradas, levando a um melhor desempenho de sorção para vários contaminantes (Zubair *et al.*, 2022b). Por exemplo, a combinação de grande área superficial, tamanhos de poros e volumes de poros fornecidos pelo biocarvão e locais de adsorção adicionais fornecidos por óxidos de ferro no adsorvente hídrico favoreceu uma cinética de adsorção rápida e alta capacidade na remediação de águas residuais farmacêuticas contendo cafeína, ácido acetilsalicílico e ibuprofeno (Liyanage *et al.*, 2020).

No estudo realizado por Costa *et al.*, (2021), utilizou-se a casca de soja como precursor de carbono para obter carvões magnéticos-Fe ativados de baixo custo, para serem empregados na adsorção do ácido cafeico. O forte caráter magnético dos carvões ativados foi confirmado por magnometria e permitiu sua separação magnética usando um simples ímã, abrindo caminho para sua potencial aplicação em dispositivos de adsorção em larga escala. Um biocarvão modificado pelo carregamento de nanopartículas magnéticas de óxido de ferromangânês em madeira de pinho apresentou excelente capacidade de adsorção para hidrocloreto de tetraciclina ($100,74 \text{ mg g}^{-1}$), em comparação com o biocarvão não modificado ($33,76 \text{ mg g}^{-1}$). A área superficial específica e o volume de poros do biocarvão magnético aumentaram significativamente, e o tamanho dos poros de adsorção foi bastante melhorado, indicando que o material tem grande potencial para aplicações na remoção de hidrocloreto de tetraciclina (Liang *et al.*, 2019). No estudo realizado por Zubair *et al.*, (2022), foi utilizado um biocarvão magnético feito a partir de pó de resíduos siderúrgicos como material adsorvente para a remediação de íons fosfato da água, com capacidade de adsorção de $175,23 \text{ mg g}^{-1}$, e propriedades de adsorção de alta recuperação de fosfato na presença de íons coexistentes e excelente capacidade de reutilização para cinco ciclos de adsorção testados.

Os resíduos siderúrgicos são ricos em óxidos de ferro em sua composição e são adsorventes eficientes na remoção de diversos compostos em solução aquosa, o que despertou o interesse de pesquisadores para a aplicação em processos ambientais (Amorim, 2010; Costa, 2017; Godoi, Garcia, Ortiz, 2007; Nascimento *et al.*, 2010; Oliveira, 2014; Ortiz, Pires, Bressiani, 2002; Santos, 2013; Sobral *et al.*, 2011; Yi *et al.*, 2019; Arya, Philip, 2016; Jafari, Heidari, Rahmanian, 2018; Jalal *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2020; Mao *et al.*, 2016). Além disso, materiais com características similares aos resíduos siderúrgicos permitem a intercalação/impregnação com outros compostos ricos em carbono, o que possibilita a melhoria significativa dos sítios ativos no processo de adsorção, devido ao aumento na área superficial (Liang *et al.*, 2019; Yi *et al.*, 2019; Zeng, Choi, Kan, 2021; Zhou *et al.*, 2019; Zubair *et al.*, 2022a).

Diante disso, este estudo propõe uma rota simplificada para o preparo de um biocarvão a partir do pó de serragem e um biocarvão suportado com resíduo siderúrgico, ambos calcinados a 500°C, a serem utilizados em experimentos adsorptivos em batelada para a adsorção dos fármacos CFN e CIP em solução aquosa.

7.2 Materiais e Métodos

7.2.1 Reagentes

Os fármacos Ciprofloxacino ($C_{17}H_{18}FN_3O_3$; 98%) e Cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$; >99,99%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (EUA). As informações químicas e estruturais desses compostos estão detalhadas na Tabela 30. O ácido clorídrico (HCl 0,1 M), o hidróxido de sódio (NaOH 0,1 M) e o cloreto de sódio (NaCl 0,1 M) foram fornecidos pela Dinâmica (Brasil) e foram utilizados para ajuste do pH das soluções. Todas as soluções foram preparadas com água bidestilada, e os testes foram realizados em triplicata.

Tabela 30 - Estruturas químicas, identificação e informações relevantes dos fármacos utilizados como compostos-alvo no desenvolvimento deste projeto

Informações físicos químicas	
Nome: Cafeína	Nome: Ciprofloxacino
N° CAS: 58-08-2	N° CAS: 85721-33-1
Fórmula molecular: $C_8H_{10}N_4O_2$	Fórmula molecular: $C_{17}H_{18}FN_3O_3$
Massa Molar: 194,19	Massa Molar: 331,34
pKa: 14,0	pKa1 = 6,09 ; pKa2 = 8,74
Solubilidade em água: $2,16 \times 10^{-4}$ mg/L at 25 °C	Solubilidade em água: 30,000 mg/L at 20 °C

Fonte: Elaborado pelo autor com os dados do pubchem, 2023.

7.2.2 Preparação do biocarvão de serragem (BC500) e biocarvões de ferro (IIC₅₀₀, IVC₅₀₀, VIC₅₀₀)

A preparação do biocarvão de serragem (BCS₅₀₀) foi realizada da seguinte forma: (i) inicialmente, o pó de serragem foi separado por tamanho de partícula com o auxílio de um agitador eletromagnético (Betel, Modelo: AGMAGB 220V), utilizando para os testes uma faixa $\leq 150 \mu\text{m}$; (ii) em seguida, o pó de serragem peneirado foi lavado com água destilada e seco em estufa a vácuo a 105°C por 24 horas, até atingir peso constante; (iii) posteriormente, foram pesadas 2 gramas do pó de serragem em cadinho com tampa, e o material foi pirolisado em forno mufla a uma temperatura de 500°C por 1 hora (Figura 20).

Figura 20 - Preparo do biocarvão de serragem BCS₅₀₀



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resíduos siderúrgicos suportados foram aqueles que obtiveram os melhores resultados de adsorção dos compostos CIP e CFN, conforme descrito por Duarte *et al.*, (2022). A preparação do biocarvão suportado com resíduos siderúrgicos seguiu, como base, as metodologias descritas por De Paula *et al.*, (2013), Costa *et al.*, (2021) e Gonçalves *et al.*, (2009), conforme descrito a seguir: inicialmente, os materiais foram separados por tamanho de partícula com o auxílio de um agitador eletromagnético (Betel,

Modelo: AGMAGB 220V), utilizando para os testes uma faixa $\leq 150 \mu\text{m}$ (i). Em seguida, o pó de serragem peneirado foi lavado com água destilada e seco em estufa a vácuo a 105°C por 24 horas, até atingir peso constante (ii). Após a secagem, uma proporção de 40% de pó de serragem (0,8 gramas) e 60% de resíduo siderúrgico (1,2 gramas) foi misturada em agitador de peneiras até que a amostra ficasse visivelmente homogênea (iii). Posteriormente, essa mistura foi colocada em cadinho com tampa, a fim de manter uma atmosfera o mais inerte possível, e calcinada a 500°C em forno mufla por 1 hora (iv). Nesse procedimento, foram obtidos os materiais IIC₅₀₀, IVC₅₀₀ e VIC₅₀₀.

7.2.3 Caracterização de resíduos siderúrgicos

O Ponto de carga zero (pH_{pcz}) do BCS₅₀₀ foi determinado através do método descrito por (Postai *et al.*, 2016). Onde 0,02 g do material adsorvente foram adicionados a 20 mL de solução NaCl 0,1 mol L⁻¹. Os valores de pH inicial foram ajustados para 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 usando HCl 1,0 M ou NaOH 1,0 M. As misturas foram agitadas durante 24 h a 150 rpm. Os valores de pH final das soluções foram determinados utilizando o pHmetro (Instrutherm, Modelo: pH500). O valor de pH_{pcz} foi obtido a partir do gráfico pH_i - pH_f versus pH_i, quando pH_i - pH_f é igual a zero.

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada com o objetivo de identificar as vibrações características das ligações presentes no adsorvente avaliado. A amostra foi preparada em pastilha de KBr e analisada na região de 400 a 4000 cm⁻¹ utilizando um equipamento Perkin-Elmer, modelo FT-IR SPECTRUM.

A morfologia de cada amostra foi analisada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A amostra foi previamente preparada em fita de carbono dupla face, fixada em suporte de alumínio, e metalizada com ouro em atmosfera de argônio sob baixa pressão, utilizando o equipamento Quorum, modelo Q15DT ES. As análises foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FEG), modelo Quanta 450, operando a uma tensão de 20 kV. As isotermas obtidas foram submetidas à análise nos modelos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) conforme a Equação 29.

7.2.4 Experimentos adsortivos

Inicialmente, realizaram-se testes de adsorção utilizando o biocarvão de pó de serragem, com o objetivo de verificar as propriedades adsorventes desse material e avaliar sua viabilidade como adsorvente. Para isso, foram utilizadas diluições das soluções estoque de CIP e CFN, com concentração de 250 mg L^{-1} . Os experimentos foram agitados em um shaker metabólico Dubnoff (Marccone, Modelo: MA-095), utilizando concentrações de CFN e CIP de 20 mg L^{-1} . Após o tempo determinado, as amostras foram filtradas com um filtro de acetato de celulose de 47 mm de diâmetro e porosidade de $0,45 \mu\text{m}$ (Millipore), com auxílio de uma bomba a vácuo (YK Tecnologia, Modelo: YK Oven Vac 1). O sobrenadante foi analisado em um espectrofotômetro UV/VIS, nos comprimentos de onda de 273 nm para CIP e CFN, respectivamente. A quantidade de CFN e CIP adsorvida por massa de adsorvente foi calculada utilizando a Equação 1, e a eficiência percentual de remoção de CFN, R (%), também foi calculada de acordo com a Equação 2.

Após a verificação da efetividade de adsorção, experimentos adicionais foram realizados para avaliar a influência do pH, da massa de adsorvente na adsorção de CIP, do tempo de contato, das isotermas de adsorção, da termodinâmica de adsorção e, por fim, a eficiência da modificação do biocarvão utilizando resíduos siderúrgicos no processo adsorptivo.

7.2.4.1 Efeito do pH

A influência da variação do pH na adsorção de CFN e CIP utilizando o adsorvente BCS₅₀₀ foi verificada em uma faixa de pH de 2 a 12, ajustada com NaOH 0,1 M e HCl 0,1 M. Para o experimento, 50 mg de BCS₅₀₀ foram colocados em contato com 25 mL de soluções de CIP e CFN, com concentração inicial de 20 mg L^{-1} , e agitados a 110 rpm em um Shaker Metabólico Dubnoff, a uma temperatura de 25°C , por 24 horas.

7.2.4.2 Dosagem do adsorvente

A variação da dosagem do adsorvente foi investigada utilizando quantidades de BCS₅₀₀ variando de 1 g L^{-1} a 6 g L^{-1} . As amostras foram mantidas em contato com uma solução de CIP e CFN de 20 mg L^{-1} por 24 horas, a 110 rpm e 25°C , com o pH ajustado para 7, utilizando NaOH 0,1 M e HCl 0,1 M.

7.2.4.3 Tempo de contato

A taxa e o mecanismo do processo de adsorção no BCS₅₀₀ preparado foram elucidados com base em estudos cinéticos. A cinética de adsorção foi estudada na concentração inicial de CFN e CIP de 20 mg L⁻¹ com tempo de contato variando de 10 segundos a 90 minutos, com pH ajustado para 7 e dosagem do adsorvente de 2 g L⁻¹, para ambos os fármacos. Os dados experimentais foram ajustados utilizando os modelos não-lineares de pseudo-primeira ordem (Equação 18), pseudo-segunda ordem (Equação 22), e Elovich (Equação 23).

A taxa e o mecanismo do processo de adsorção no BCS₅₀₀ foram elucidados por meio de estudos cinéticos. A cinética de adsorção foi estudada com uma concentração inicial de CFN e CIP de 20 mg L⁻¹, variando o tempo de contato de 10 segundos a 90 minutos, com pH ajustado para 7 e dosagem de adsorvente de 2 g L⁻¹ para ambos os fármacos. Os dados experimentais foram ajustados utilizando os modelos não lineares de pseudo-primeira ordem (Equação 18), pseudo-segunda ordem (Equação 22) e Elovich (Equação 23).

7.2.4.4 Isotermas de adsorção

O equilíbrio de adsorção foi determinado por meio de ensaios de isotermas de adsorção. Para isso, 25 mL das soluções de CFN e CIP, com concentrações de 10, 20, 40, 50, 60, 70, 80, 85, 90 e 100 mg L⁻¹, foram colocadas em contato por 60 minutos com o adsorvente BCS₅₀₀ (dosagem de 2 g L⁻¹), sob agitação de 110 rpm. As isotermas foram mantidas em temperatura constante (298 K, 308 K, 318 K e 328 K). Os dados obtidos foram ajustados aos modelos não lineares de equilíbrio de Langmuir (Equação 4), Sips (Equação 9) e Temkin (Equação 10).

7.2.4.5 Termodinâmica de adsorção

A determinação dos parâmetros termodinâmicos, que indicam se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico, foi realizada considerando o valor da constante de Langmuir (K_L) nas temperaturas de 298 K, 308 K, 318 K e 328 K, utilizando as equações termodinâmicas (Equações 25 e 26). O gráfico de $\ln(K_L)$ versus $1/T$ deve ser linear, com a inclinação da reta representando $(-\Delta H/R)$, e o intercepto no eixo y

fornecendo ($\Delta S/R$), de onde se obtêm os valores de ΔH e ΔS . A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é o critério fundamental para avaliar a espontaneidade do processo. Um processo ocorre espontaneamente a uma determinada temperatura se $\Delta G < 0$. Todas essas relações são válidas quando a variação de entalpia permanece constante na faixa de temperatura considerada.

7.2.4.6 Regeneração

Os estudos de regeneração foram conduzidos ao longo de três ciclos de adsorção e dessorção, utilizando aproximadamente 0,1 g de biocarvão em 25 mL de solução de CIP e CFN (20 mg L^{-1}) em pH 7, sob agitação por 24 horas. Após esse período, a mistura foi centrifugada e a concentração residual dos fármacos foi medida. O resíduo adsorvente foi, então, seco e regenerado utilizando 10 mL de solução de NaOH 0,1 M. Após a regeneração, o biocarvão foi seco a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ para ser utilizado no próximo ciclo de adsorção (Manzar *et al.*, 2022; Afzal *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2014; Zubair *et al.*, 2022a). Por fim, a eficiência de regeneração foi determinada por meio da Equação 38 (Wang *et al.*, 2015).

7.2.4.7 Eficiência de adsorção de CFN e CIP utilizando o biocarvão suportado com o resíduo siderúrgico.

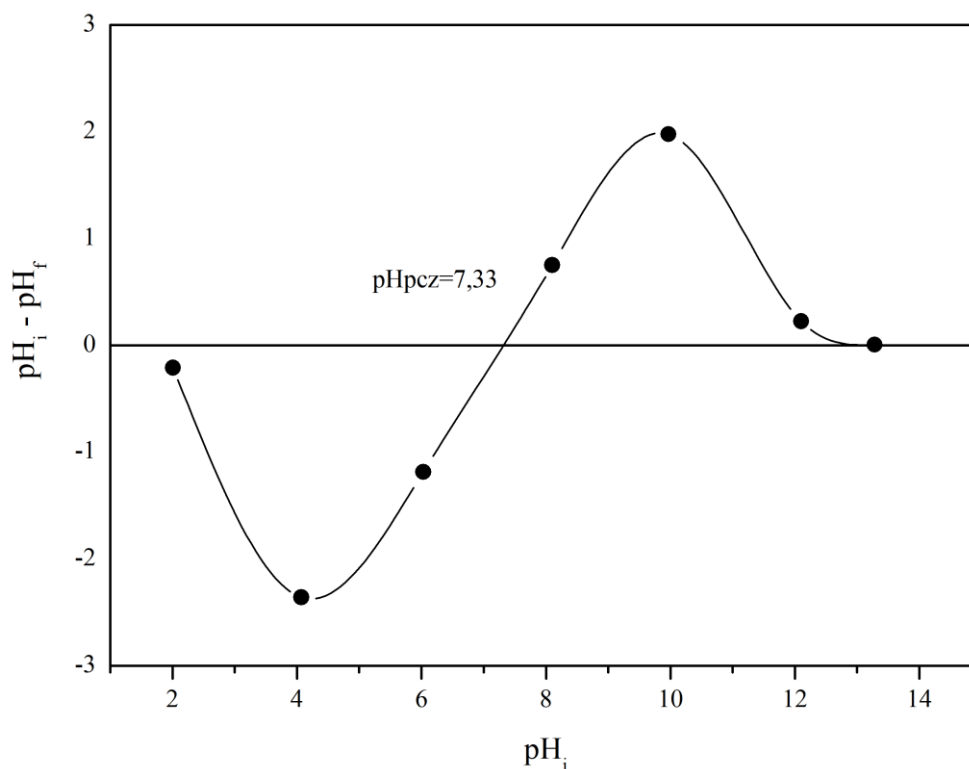
Os resíduos siderúrgicos (II, IV e VI) utilizados no estudo realizado por Duarte *et al.* (2022), e os materiais suportados com biocarvão (IIC500, IVC500, VIC500), foram avaliados em testes de adsorção em batelada, utilizando as mesmas condições apresentadas no item 7.2.4. Para isso, foram utilizadas diluições das soluções estoque de Ciprofloxacino e Cafeína com concentração de 250 mg L^{-1} . Após o tempo transcorrido, as amostras foram filtradas utilizando um filtro de acetato de celulose com diâmetro de 47 mm e porosidade de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ (Millipore), com auxílio de uma bomba a vácuo (YK Tecnologia, Modelo: YK Oven vac 1). O sobrenadante foi medido em espectrofotômetro UV/VIS no comprimento de onda de 273 nm, para CIP e CFN, respectivamente. A quantidade adsorvida de CFN e CIP por massa de adsorvente foi avaliada usando a Equação 39.

7.3 Resultados

7.3.1 Caracterização

O pH_{pcz} na serragem (Gráfico 21) foi de 7,33 para a condição estudada. Isso significa que, para valores de pH acima desse valor, o adsorvente está carregado negativamente, enquanto para pH abaixo desse valor, a superfície do adsorvente está carregada positivamente. Portanto, quando o pH da solução é maior que o pH_{pzc}, a superfície do adsorvente fica mais carregada negativamente devido à perda de prótons, o que favorece a adsorção de cátions devido ao aumento da força eletrostática de atração. Por outro lado, em pH mais baixo (pH < pH_{pzc}), as superfícies adsorventes tornam-se mais carregadas positivamente ao ganhar prótons, favorecendo assim a adsorção de ânions.

Gráfico 21 - Diagramas para determinação do ponto de carga zero no biocarvão a 500°C



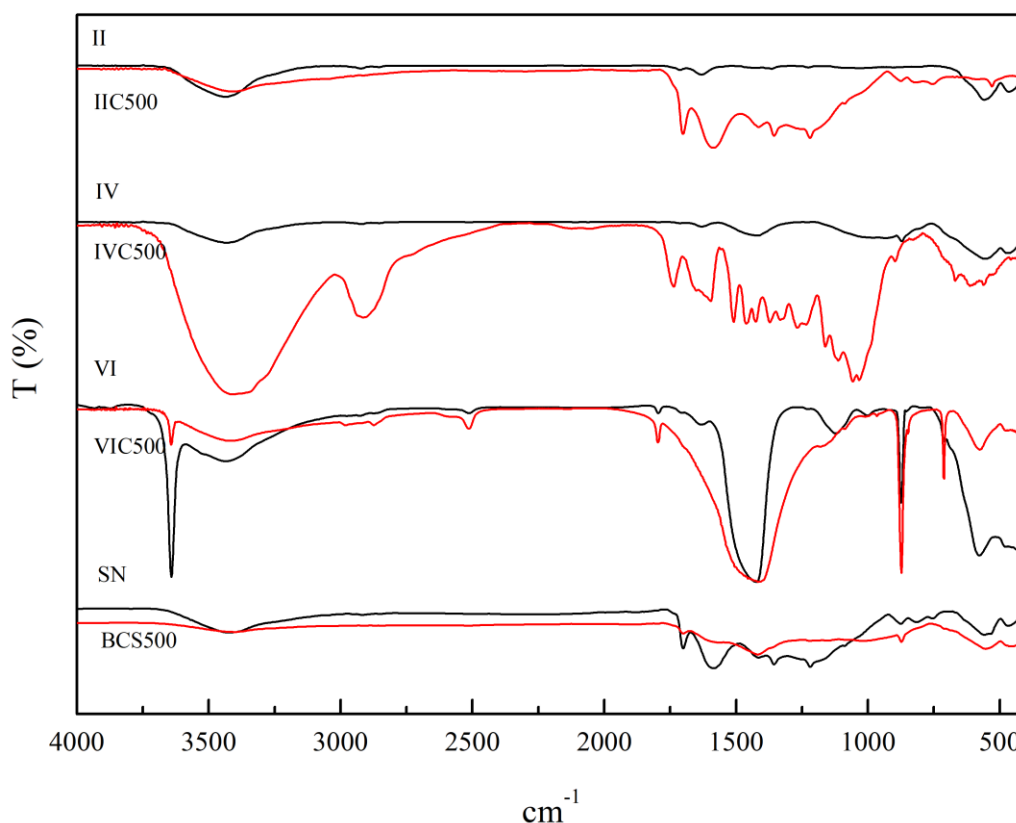
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como o pH tem grande influência na adsorção, identificar o ponto de carga zero (pH_{pcz}) do material é essencial quando se trabalha com processos de adsorção. O ponto de carga zero, ou pH do ponto de carga zero (pH_{pzc}), é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra. Conhecer esse valor permite prever a ionização de grupos funcionais na superfície e sua interação com as espécies em solução.

Por exemplo, quando o sólido adsorvente é carregado negativamente em soluções com pH superior ao pH_{pcz} , ele poderá interagir com espécies positivas; já quando está carregado positivamente em soluções com pH inferior ao pH_{pcz} , poderá interagir com espécies negativas (Freitas; Câmara; Freire, 2015).

Os espectros de FTIR para a serragem natural, calcinada e para os resíduos suportados a 500°C são apresentados na Figura 21. Observa-se que as bandas principais diminuem consideravelmente na amostra de biochar produzida a 500°C , sendo substituídas por um menor número de picos bem definidos. Assim, o processo de calcinação pode ser caracterizado pela análise do desaparecimento ou diminuição de bandas na matéria-prima e pelo aparecimento de novas bandas nas amostras de biocarvão, o que depende principalmente da temperatura utilizada no processo (Ghani *et al.*, 2013).

Figura 21 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) analisada na região de 400 a 4000 cm^{-1} , II, IIC₅₀₀, IVC₅₀₀, VI, VIC₅₀₀, SN, BCS₅₀₀



Fonte: Elaborado pelo autor.

O pico observado na serragem natural em 2928 cm^{-1} desapareceu a 500°C , indicando a eliminação de grupos metileno $-\text{CH}_2-$ presentes na hemicelulose volátil a temperaturas mais baixas (Shaaban *et al.*, 2013). Há também várias bandas entre 1700 e

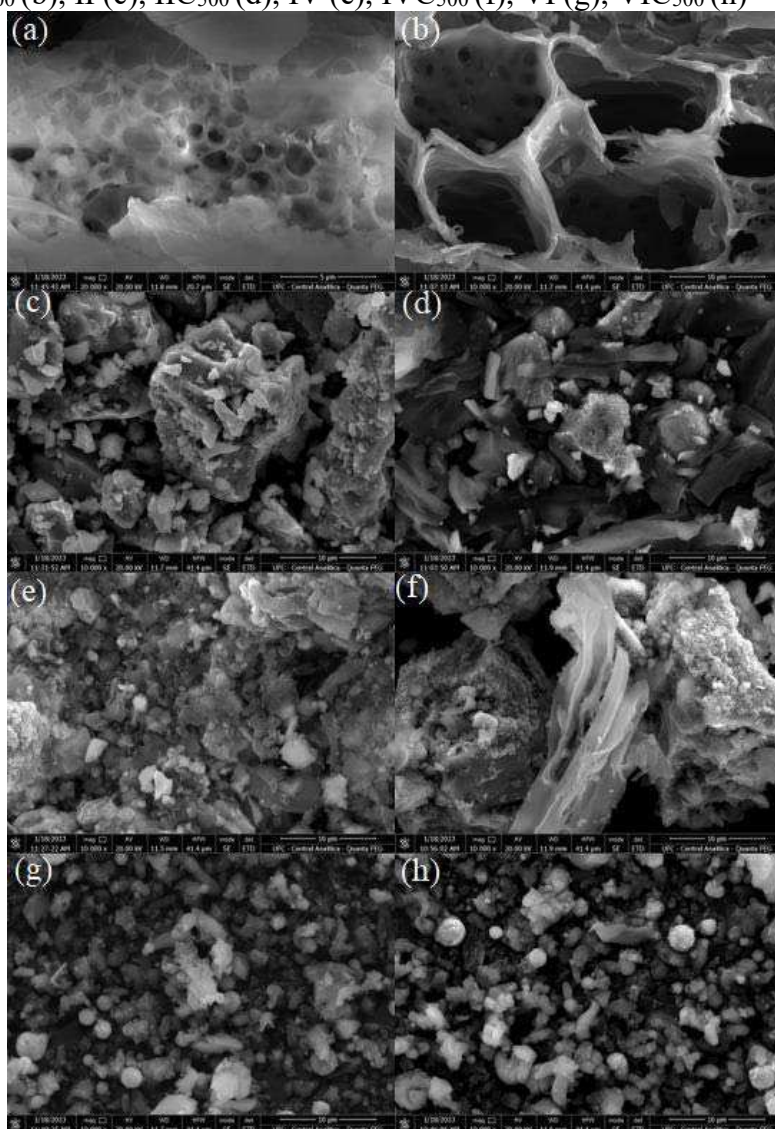
1580 cm^{-1} , atribuídas aos modos de flexão no plano OH, à presença de água e carbonila (CO), e a outros grupos funcionais comuns como alceno e hidrocarbonetos oxigenados, além de cetonas, ésteres de ácidos carboxílicos e anidridos. Assim, o espectro FTIR da serragem indica que este material é dominado por grupos funcionais presentes em hidrocarbonetos oxigenados, refletindo a estrutura de carboidratos da celulose e hemicelulose. As vibrações do CH_2 e do anel aromático foram observadas em todo o biocarvão para números de onda variando de 1618 a 1426 cm^{-1} (Ahmed *et al.*, 2020). O alongamento a 1415 cm^{-1} para o biochar produzido a 500°C é atribuído aos modos de anel C_6 , fornecendo boa evidência da presença de estruturas aromáticas (Ahmed *et al.*, 2020). A banda aguda em cerca de 869 cm^{-1} pode ser devido a curvaturas de CH aromáticos (Ghani *et al.*, 2013).

Nos espectros FTIR dos resíduos suportados com pó de serragem, é possível verificar picos na região entre 433 e 459 cm^{-1} , atribuídos a óxidos de ferro. As bandas observadas entre 533 e 573 cm^{-1} nos resíduos siderúrgicos correspondem a ligações do tipo metal-oxigênio-metal (M-O-M), devido à presença de elementos metálicos no pó de aço (Zubair *et al.*, 2022b). As bandas entre 875 e 654 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de alongamento C-H (Liang *et al.*, 2019). A banda em 1040 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento C–O–C (Wu *et al.*, 2014; Liang *et al.*, 2019). Os fortes picos de vibração nos materiais suportados e no BCS500 em 1410 cm^{-1} e 1415 cm^{-1} são atribuídos a $-\text{CH}_2$ (Tan *et al.*, 2016b; Zubair *et al.*, 2022b). Os picos na faixa de 1590–1581 cm^{-1} são atribuídos à vibração das ligações C=C (Zubair *et al.*, 2022b). As bandas entre 1700 e 1750 cm^{-1} em todos os compostos estão associadas à presença de água (Matos, 2019). O mesmo ocorre na banda intensa em 3392 cm^{-1} , que corresponde às vibrações de alongamento O-H de grupos hidroxila ligados a hidrogênio (Liang *et al.*, 2019). A presença de grupos funcionais nos compósitos indica que esses materiais são potenciais candidatos a adsorventes (Zubair *et al.*, 2022b).

A morfologia da superfície dos materiais pode ser observada diretamente pelo microscópio eletrônico de varredura. Os resultados da observação estão mostrados na Figura 22. Pode-se observar que o pó de serragem e o biocarvão são materiais porosos, mas o processo de pirólise no biocarvão favoreceu a formação de poros mais definidos, aumentando consideravelmente a área superficial do biocarvão. As superfícies dos resíduos siderúrgicos apresentaram uma aparência mais rugosa em comparação com a do biocarvão (Liang *et al.*, 2019).

A presença de partículas esféricas pode ser atribuída às formas esféricas dos óxidos metálicos do tipo espinélio de ferro, zinco e magnésio (Figura 22g, h). A estrutura dispersa e desordenada e a superfície áspera dos materiais IIC500, IVC500 e VIC500 fornecem mais locais para a adsorção de contaminantes (Liang *et al.*, 2017). A Figura 22 (c, d, e, f) mostra um padrão irregular, com fragmentos pequenos e grandes, o que pode afetar a distribuição dos poros, uma vez que os poros vizinhos não estão conectados, resultando em propriedades de adsorção menos eficazes. A Figura 22 (d, f, g) apresenta estruturas longitudinais, espessas e fibrosas contendo dispersões de partículas de pó de aço no compósito BCS₅₀₀.

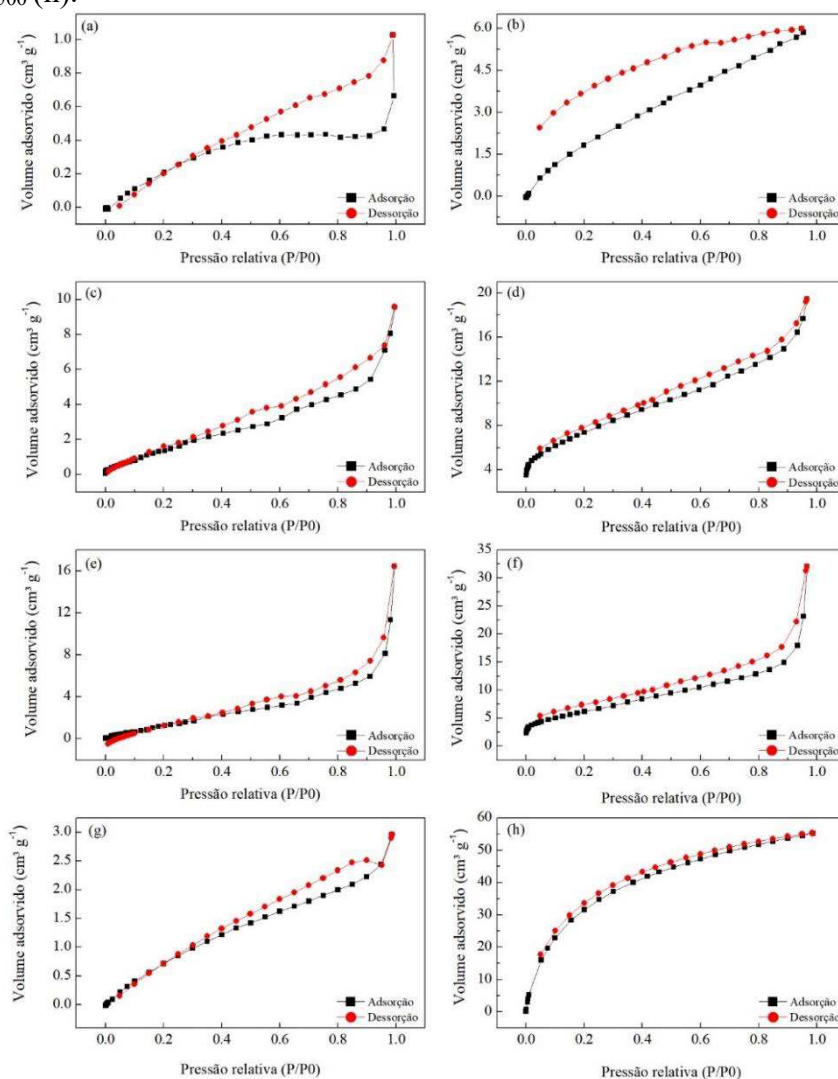
Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura dos compostos SN (a), BCS₅₀₀ (b), II (c), IIC₅₀₀ (d), IV (e), IVC₅₀₀ (f), VI (g), VIC₅₀₀ (h)



Fonte: Elaborado pelo autor.

As isotermas de BET mostram a relação entre a quantidade molar de gás adsorvido ou desorvido por um sólido a uma temperatura constante, em função da pressão do gás, e têm como objetivo obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa do sólido. A construção de uma isoterma de adsorção é fundamental, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K para os adsorventes II, IV, VI, SN, IIC, IVC, VIC e BCS₅₀₀ estão apresentadas no Gráfico 22.

Gráfico 22 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K, para os adsorventes II (a), IIC (b), IV (c), IVC (d), VI (e), VIC (f), SN (g) e BCS₅₀₀ (h).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Existem várias formas de isotermas, sendo as mais conhecidas do tipo I a IV. As isotermas verificadas neste estudo são do tipo II, III e IV. As isotermas do tipo II não

têm um ponto de saturação definido. Próximo ao primeiro ponto de inflexão dessas isotermas, ocorre a formação de uma monocamada, seguida pela adsorção em multicamadas. Essa característica é observada em adsorventes com uma ampla distribuição de tamanhos de poros, onde a condensação do vapor do adsorvato ocorre nos poros maiores. À medida que a pressão de vapor saturado do adsorvato se aproxima, o adsorvente exibe uma capacidade de adsorção crescente. Da mesma forma, as isotermas do tipo III são continuamente convexas em relação ao eixo da pressão parcial e mostram um aumento constante na capacidade de adsorção com o aumento da pressão relativa (Thomas; Crittenden, 1998).

Por outro lado, a isoterma do tipo IV, uma extensão da isoterma do tipo II com histerese, é característica de sólidos mesoporosos e macroporosos. Essa histerese é mais pronunciada em materiais com maior dispersão de tamanhos de poro. Em tais sistemas, a evaporação e a condensação ocorrem em diferentes pressões devido às características dos poros. A condensação nos poros, onde as forças de atração são mais fortes, pode ocorrer em pressões mais baixas do que em sólidos não porosos. No entanto, a evaporação é dificultada pela geometria dos poros. Essa diferença nos processos de evaporação e condensação resulta na histerese observada na isoterma do tipo IV (Teixeira; Coutinho; Gomes, 2001).

A análise da área superficial confirma que, após a calcinação e a impregnação com SN, todos os materiais aumentaram o volume adsorvido de gás, sugerindo um aumento dos sítios de adsorção e, conseqüentemente, da área superficial (Tabela 31). No entanto, os valores da área superficial específica são bem inferiores aos valores médios encontrados para carvão ativado comercial de madeira e para óxidos de ferro impregnados com materiais carbonáceos. Esse comportamento indica a falta de microporos nos materiais avaliados (Martins *et al.*, 2007).

Tabela 31 - Área superficial BET

Material	Área superficial - BET (m^2g^{-1})
II	1
IV	2
VI	1
IIC500	10
IVC500	21
VIC500	16
SN	4
BCS ₅₀₀	138

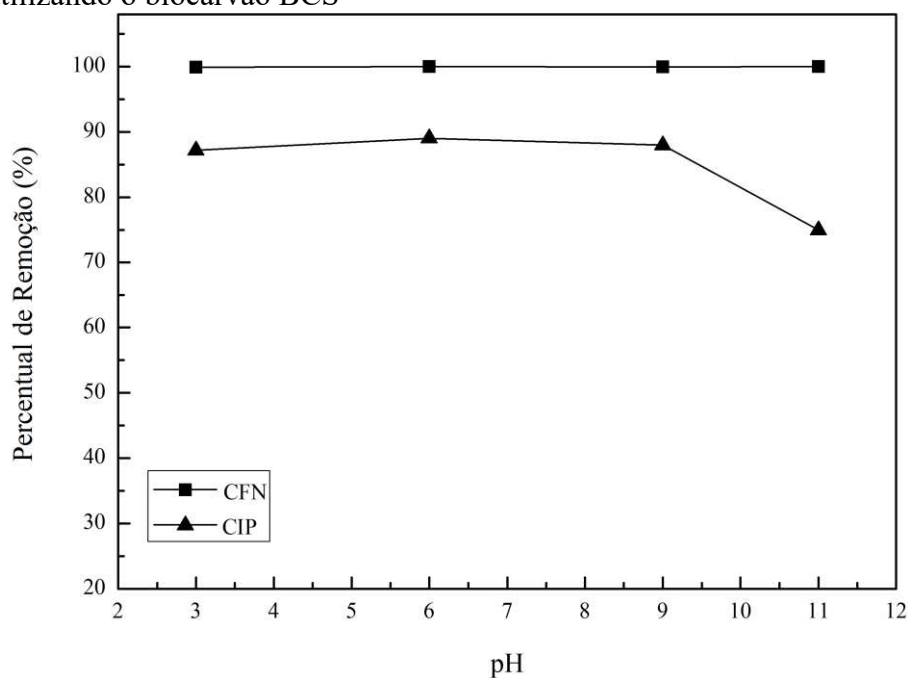
Fonte: Elaborado pelo autor.

7.3.2 Estudo de Adsorção

7.3.2.1 Efeito do pH

O efeito da variação do pH na adsorção e remoção de CFN e CIP é mostrado na Tabela 32 e Gráfico 23. Pode-se verificar que, para CFN, a adsorção ocorreu bem em uma ampla faixa de pH (3 a 11), com uma remoção média de 99,96%. Para CIP, a adsorção foi eficaz em pH 3 a pH 9, obtendo uma remoção média de 88,05%, sendo o melhor resultado obtido em pH 6 (89,05%). Em contraste, o pH 11 resultou em uma remoção inferior, com apenas 74,93% de CIP removido.

Gráfico 23 - Efeito da variação de pH na adsorção de CFN e CIP utilizando o biocarvão BCS



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 32 - Efeito do pH na adsorção de CFN e CIP

pH	Remoção dos compostos (%)	
	CFN	CIP
pH3	99,90%	87,19%
pH6	99,98%	89,02%
pH9	99,94%	87,96%
pH12	100%	74,93%

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tanto a cafeína quanto a ciprofloxacina podem se apresentar em diferentes espécies químicas (catiônicas, neutras, aniônicas) dependendo do pH, que está

diretamente relacionado com a constante de dissociação (pK_a) de cada composto (Bizi; El Bachra, 2020; Beltrame *et al.*, 2018). A constante de dissociação (pK_a) é usada para comparar a acidez ou basicidade de compostos fracamente ionizantes em soluções aquosas ou sua miscibilidade em soluções aquosas. Compostos mais ácidos exibem um pK_a mais baixo e ionizam-se prontamente em soluções aquosas, enquanto compostos menos ácidos ou mais básicos têm um pK_a mais alto (Rigueto *et al.*, 2020).

A cafeína é um ácido fraco e uma base fraca com valores de pK_a de 14,0 e 1,0. Um pK_a baixo (como 1,0) sugere que a cafeína pode doar um próton (H^+) muito facilmente em soluções altamente ácidas, formando um cátion. Por outro lado, um pK_a alto (como 14,0) indica que a cafeína tem uma capacidade muito fraca de aceitar um próton (H^+), portanto, em condições muito básicas, a cafeína pode formar um ânion. Embora a ionização parcial para as formas de cátions e ânions possa ocorrer, estudos eletroquímicos descobriram que a forma neutra da cafeína é predominante na faixa de pH de 5,5 a 9. Isso ocorre porque, nessa faixa, a probabilidade de a cafeína doar ou aceitar um próton (formando ânions ou cátions) é muito baixa (Pubchem, 2024). Quando o $pH < pK_a$, o nitrogênio da molécula é desprotonado, tornando a cafeína menos solúvel em água. Além disso, a cafeína é relatada como tendo um momento de dipolo alto, que aumenta com a polaridade do meio de solução. A carga positiva no átomo de nitrogênio interage eletrostaticamente com quaisquer grupos funcionais polarizados negativamente. Esta adsorção eletrostática é atribuída ao momento de dipolo (Rigueto *et al.*, 2020).

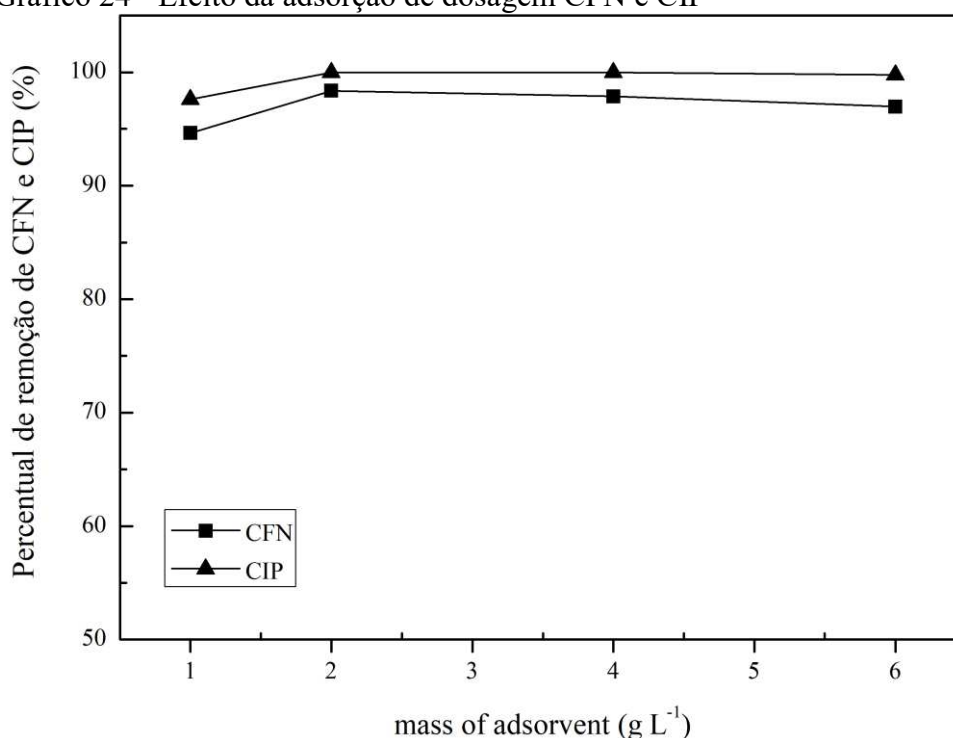
Já o ciprofloxacino é composto por uma alquilamina secundária, duas arilaminas terciárias (aminas do tipo anilina) e um ácido carboxílico, com um flúor conjugado ao grupo funcional do ácido carboxílico. Com esses múltiplos grupos funcionais, o CIP possui caráter ácido, básico e neutro (Bizi; El Bachra, 2020). Portanto, a adsorção de CIP no adsorvente é altamente dependente do pH. O CIP possui dois pK_a ($pK_{a1} = 6,1$ e $pK_{a2} = 8,7$), resultando em dois locais de ligação ao próton. Quando $pH < pK_{a1}$, as principais espécies são as formas protonadas ($HCIP^+$). Quando $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$, a principal espécie é a forma neutra (CIP^0). Quando $pH > pK_{a2}$, a principal espécie é a forma aniônica (CIP^-) (Bizi; El Bachra, 2020).

Dessa forma, optou-se por realizar os testes de adsorção para ambos os fármacos na sua forma neutra (CFN^0 e CIP^0), visto que a adsorção ocorreu de forma eficiente nessa faixa de pH (7) para ambos os compostos.

7.3.2.2 Efeito da dosagem do adsorvente

O efeito da dosagem do adsorvente (variando de 1 g L^{-1} a 6 g L^{-1}) em pH 7 é mostrado no Gráfico 24. Em todas as dosagens, a adsorção de CFN e CIP ocorreu de forma muito eficiente, com um leve aumento no percentual de adsorção ao passar da dosagem de 1 g L^{-1} para 2 g L^{-1} (94,63% para 98,3% para CFN e 97,61% para 100,00% para CIP). Após essa dosagem, o percentual de adsorção permaneceu constante para as demais dosagens. Portanto, os testes subsequentes serão realizados com a dosagem de 2 g L^{-1} .

Gráfico 24 - Efeito da adsorção de dosagem CFN e CIP



Fonte: Elaborado pelo autor.

7.3.2.3 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção reflete a evolução do processo de adsorção em função do tempo (Moussout *et al.*, 2018). O estudo cinético é de grande importância para avaliar o desempenho de um determinado adsorvente e obter informações sobre os mecanismos subjacentes (Qiu *et al.*, 2009). Além disso, no tratamento de soluções aquosas, o processo de adsorção é intimamente dependente de outros parâmetros experimentais (pH, força iônica, temperatura, concentração do soluto, dose de adsorvente, textura dos adsorventes), que afetam a cinética de adsorção de um adsorvato em qualquer adsorvente. Portanto, o

tempo de contato em que o processo de adsorção se aproxima de um verdadeiro equilíbrio deve ser determinado de acordo com esses parâmetros.

No Gráfico 25 são apresentados os dados experimentais do tempo de contato do BCS500 para os fármacos (CFN e CIP), juntamente com os ajustes das curvas utilizando os modelos cinéticos não lineares de PPO, PSO e a equação de Elovich, nas melhores condições experimentais (pH e dosagem) investigadas nas etapas anteriores.

Os parâmetros ajustados dos modelos cinéticos obtidos, juntamente com os valores de R^2 e RSS, são relatados na Tabela 33. Com base nesses resultados, é possível verificar que o equilíbrio de adsorção é alcançado em 60 minutos para ambos os adsorvatos, CFN e CIP. Os dados ajustam-se melhor ao modelo não linear de Elovich, considerando os valores de R^2 (0,9429 e 0,9382) e RSS (1,51 e 2,76), seguidos pelo R^2 do modelo de pseudo-segunda ordem (0,8019 e 0,7615) e RSS (5,23 e 10,64), respectivamente para CFN e CIP.

Tabela 33 - Parâmetros obtidos por ajustes dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e equação de Elovich

Ajuste dos parâmetros cinéticos				
Pseudo-primeira ordem				
	$q_{e,1}$ (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	RSS
CFN	8,21±0,47	2,26±0,75	0,5239	12,57
CIP	8,71±0,72	0,76±0,27	0,5485	20,15
Pseudo-segunda ordem				
	$q_{e,2}$ (mg g^{-1})	k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	RSS
CFN	8,71 ± 0,36	0,39 ± 0,12	0,8019	5,23
CIP	9,11 ± 0,59	0,16 ± 0,06	0,7615	10,64
Elovich				
	α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	β (g mg^{-1})	R^2	RSS
CFN	1786,5 ± 1322,32	1,24 ± 0,11	0,9429	1,51
CIP	182,44 ± 102,92	0,95 ± 0,09	0,9382	2,76

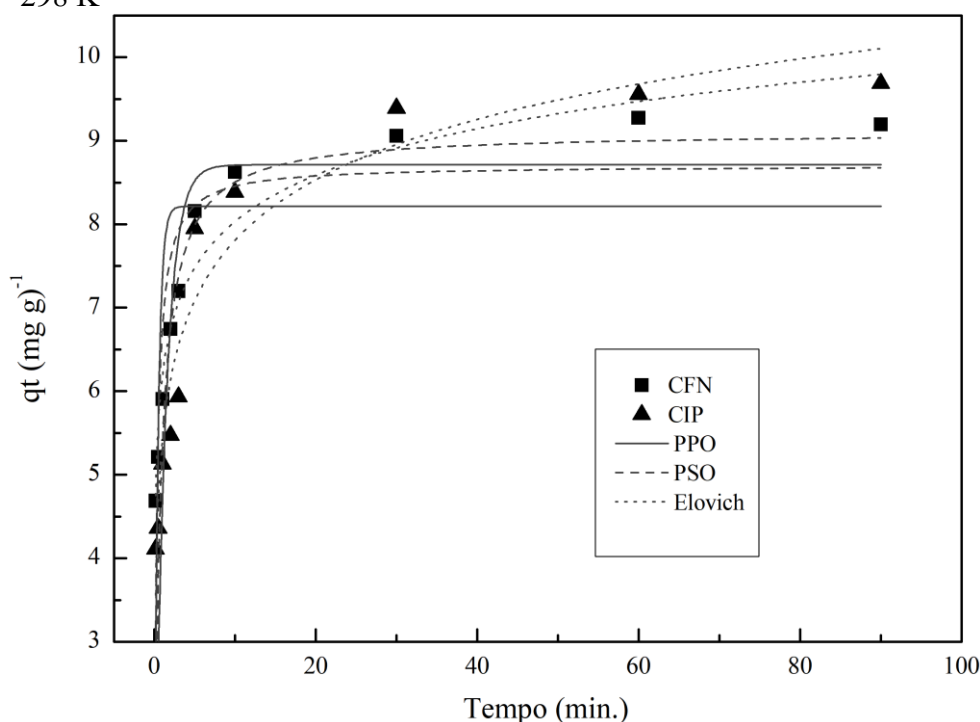
Fonte: Elaborado pelo autor.

O mesmo comportamento foi verificado em estudos cinéticos que utilizaram biocarvões na adsorção de alguns fármacos. Por exemplo, o uso de biocarvão de grama bermuda impregnado com FeCl_3 , aplicado na adsorção de sulfametoxazol, apresentou melhor ajuste cinético pelo modelo de Elovich, devido às interações químicas entre a superfície do adsorvato e o adsorvente em uma superfície energeticamente heterogênea

(Zeng, Choi, Kan, 2021). O estudo cinético do biocarvão utilizado na adsorção de amoxicilina também indicou heterogeneidade no processo de adsorção. Esse comportamento foi confirmado pelo ajuste ao modelo de Elovich, que sugere quimissorção (Li *et al.*, 2017). O mesmo comportamento foi observado na adsorção de ciprofloxacino utilizando nanotubos de carbono em solução aquosa, que também se ajustou melhor ao modelo de Elovich (Li *et al.*, 2018).

A equação de Elovich é aplicada para determinar a cinética de quimissorção de gases em sólidos heterogêneos, onde a taxa de adsorção do adsorvato diminui exponencialmente com o aumento da quantidade adsorvida. Tradicionalmente, a equação de Elovich tem sido amplamente utilizada para descrever a adsorção de gases em sistemas sólidos. Recentemente, ela também tem sido aplicada para descrever o processo de adsorção de contaminantes em soluções aquosas, como fármacos (Gao *et al.*, 2020; Anastopoulos, Katsouromalli, Pashalidis, 2020; Balarak, Mostafapour, Joghataei, 2017).

Gráfico 25 - Curvas cinéticas obtidas para adsorção de CFN e CIP (20 mg L^{-1}) em BCS (2 g L^{-1}), em pH7 e ajustes para os modelos não lineares de pseudo-primeira ordem (PFO), pseudo-segunda ordem e equação Elovich a 298 K



Fonte: Elaborado pelo autor.

A equação de Lagergren de pseudo-primeira ordem afirma que a taxa de adsorção é proporcional à “distância até o equilíbrio” ou seja, à medida que o tempo aumenta, a distância até o equilíbrio diminui e desaparece com o passar do tempo, quando

o equilíbrio é alcançado (Rodrigues; Silva, 2016), e sua equação cinética baseia-se em cinco suposições (Largitte; Pasquier, 2016):

- a) A adsorção ocorre apenas em locais localizados e não envolve interação entre os íons sorvidos;
- b) A energia de adsorção não depende da cobertura da superfície;
- c) A adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de adsorvatos na superfície adsorvente;
- d) A concentração de M é considerada constante;
- e) A adsorção é governada por uma equação de taxa de primeira ordem.

Quanto ao modelo pseudo-segunda ordem, as suposições são quase as mesmas do modelo de pseudo-primeira ordem, exceto que a adsorção é governada por uma equação de taxa de segunda ordem (Largitte; Pasquier, 2016).

7.3.2.4 Equilíbrio de adsorção

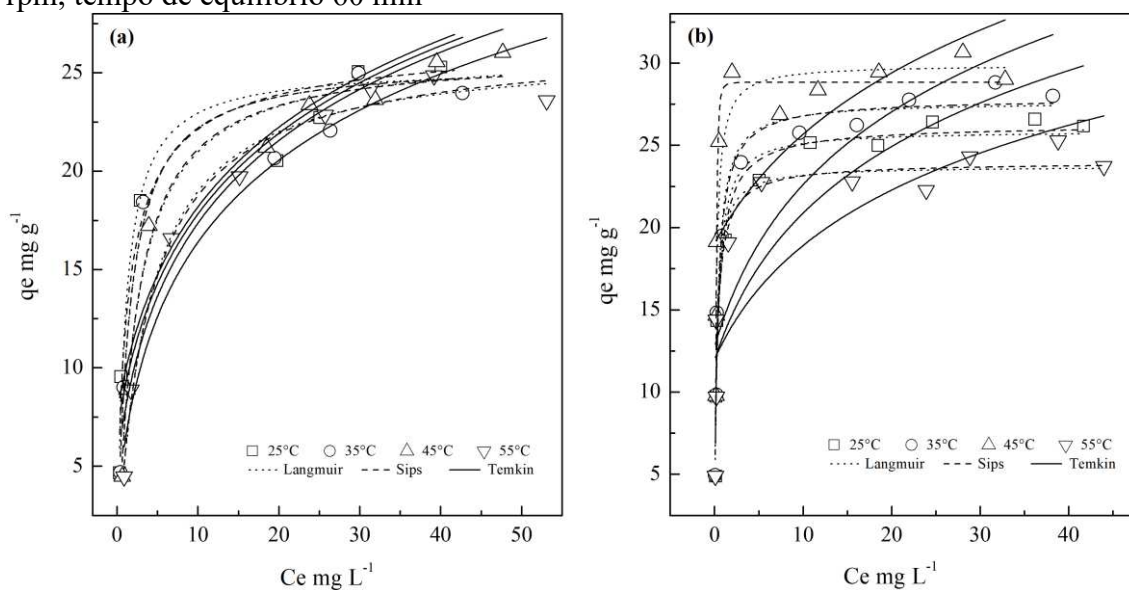
A distribuição dos adsorvatos entre as fases aquosa e sólida foi avaliada ajustando os dados de equilíbrio aos modelos de isoterma de Langmuir, Sips e Temkin, nas temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C. Para definir o melhor ajuste, foram considerados os valores do coeficiente de determinação (R^2) e da Soma dos Quadrados Residual (RSS), obtidos por meio do software Origin. Os dados experimentais de CFN se ajustaram bem aos modelos de Sips e Langmuir, apresentando os melhores valores de R^2 (0,985; 0,987) e RSS (4,41; 4,57), ambos para a temperatura de 55°C (Gráfico 26 e Tabela 34). Os dados experimentais de CIP também se ajustaram bem aos modelos de Sips e Langmuir, com os melhores valores de R^2 (0,970; 0,970) e RSS (12,01; 16,59), para as temperaturas de 45°C e 35°C, respectivamente.

A isoterma de Sips é um modelo híbrido, obtido pela combinação das isotermas de Freundlich e Langmuir (Majd *et al.*, 2022). Esses dois modelos são aplicados dependendo da concentração do adsorvato, o que pode ser observado por meio do coeficiente n do modelo de Sips, que é um indicativo da heterogeneidade da superfície. Quanto mais próximo de zero for esse valor, mais heterogênea é a superfície (Qiu *et al.*, 2022). Em menores concentrações de contaminantes, quando o valor de n se aproxima de 0, o modelo tende a seguir a isoterma de Freundlich, que descreve a adsorção em superfícies heterogêneas. Em maiores concentrações de adsorvato, quando o valor de n se aproxima de 1, o modelo segue a isoterma de Langmuir, que descreve a adsorção em

monocamada (Al-Ghouti; Da'ana, 2020; Girish, 2017; Majd *et al.*, 2022). Os valores encontrados para o coeficiente n em todas as temperaturas estudadas para os compostos CFN e CIP foram próximos de 1, indicando que a adsorção ocorre em monocamada e segue o modelo de Langmuir.

A isoterma de Langmuir é amplamente aplicada para ajustar dados de equilíbrio. As suposições básicas deste modelo são as seguintes: (i) a adsorção em monocamada ocorre na superfície do adsorvente, que possui um número finito de sítios ativos semelhantes; (ii) não há interação entre as moléculas adsorvidas adjacentes; (iii) os sítios ativos têm afinidades iguais para as moléculas do adsorvato; e (iv) o processo de adsorção é reversível (Movasaghi; Yan; Niu, 2019).

Gráfico 26 - Isotermas obtidas para adsorção de CFN e CIP em BCS a 298 K (a), 308 K (b) e 318 K (c) e ajustes para isoterma Langmuir, Sips e Temkin, nas seguintes condições: dosagem de adsorvente de 2 g L^{-1} , 25 ml Volume de CFN e CIP, pH 7,0, agitação de 200 rpm , tempo de equilíbrio 60 min^{-1}



Fonte: Elaborado pelo autor.

Outras pesquisas mostraram a aplicação bem-sucedida do modelo de isoterma de Sips em comparação a outros modelos isotérmicos. Por exemplo, na adsorção de amoxicilina em carvão ativado preparado por micro-ondas (Chayid e Ahmed, 2015), na adsorção de amoxicilina em solução aquosa por biocarvão de semente de moringa oleífera modificada com fosfato (Bagheri *et al.*, 2020), na remoção de cafeína e diclofenaco em xerogéis de carbono (Alvarez *et al.*, 2015), e na adsorção de amoxicilina por carvão ativado granular comercial (De Franco *et al.*, 2017).

Tabela 34 - Parâmetros do modelo isotérmico ajustados aos dados experimentais em temperaturas de 298 K a 318 K

isotermas	Dados	CFN					CIP				
		25°C	35°C	45°C	55°C	25°C	35°C	45°C	55°C		
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	25,31±1,18	25,62±1,34	26,16±0,72	26,20±0,65	25,89±0,64	27,64±0,64	29,9±1,09	23,73±0,80		
	K_L (L mg ⁻¹)	0,974±0,303	0,65±0,21	0,41±0,06	0,26±0,03	3,18±0,48	3,15±0,43	5,28±1,07	4,20±0,88		
	R^2_{adj}	0,917	0,909	0,979	0,987	0,963	0,970	0,883	0,923		
	RSS	33,47	37,12	8,29	4,57	17,89	16,84	49,21	29,81		
Sips	q_m (mg g ⁻¹)	26,94±3,8	25,60±2,5	25,94±1,5	26,78±1,6	26,29±1,03	27,86±0,94	28,84±0,53	24,01±1,22		
	ns	0,76±0,33	1,00±0,43	1,03±0,21	0,94±0,14	0,89±0,19	0,94±0,17	2,77±0,53	0,89±0,29		
	K_s	0,73±0,49	0,64±0,29	0,42±0,09	0,246±0,051	2,96±0,62	3,06±0,52	4,85±0,20	3,977±1,14		
	R^2_{adj}	0,9061	0,892	0,975	0,985	0,959	0,970	0,970	0,913		
Temkin	RSS	31,78	37,12	8,26	4,41	17,33	16,59	12,01	29,43		
	A (L mg ⁻¹)	2,98±1,05	2,63±1,08	2,09±0,70	1,58±0,57	4,63±1,65	4,52±1,59	8,80±4,02	5,74±2,31		
	β (J mol ⁻¹)	17574,82 ±1015,72	17999,42 ±1229,53	18447,20 ±793,70	18260,04 ±682,45	19281,95 ±1585,52	21639,77 ±1921,13	23128,8 ±2672,09	18126,22 ±1561,93		
	R^2_{adj}	0,856	0,840	0,918	0,939	0,684	0,679	0,423	0,622		
	RSS	58,43	65,65	31,64	32,03	154,07	182,00	241,33	146,64		

Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor de q_{\max} para o modelo de Sips utilizando o biocarvão de serragem foi de 28,84 mg g⁻¹ para ciprofloxacino à temperatura de 45°C e 26,94 mg g⁻¹ para cafeína à temperatura de 25°C (Tabela 34). Esse resultado indica que a capacidade de equilíbrio obtida neste trabalho é compatível, e até superior, quando comparada com outros estudos que também utilizaram carvões ativados na adsorção de compostos orgânicos, como fármacos. Por exemplo, a capacidade máxima de 4,4 mg g⁻¹ foi obtida na adsorção de amoxicilina utilizando carvão ativado granular comercial (De Franco *et al.*, 2017). O uso de carvão comercial na adsorção de cafeína e diclofenaco obteve capacidades de adsorção de 24 mg g⁻¹ e 17,5 mg g⁻¹, respectivamente (Liyanage *et al.*, 2020). O uso de nanotubos de carbono de paredes múltiplas comerciais para adsorver cafeína e diclofenaco obteve capacidades de adsorção de 4,18 mg g⁻¹ e 7,26 mg g⁻¹, respectivamente (Gil; Santamaria; Korili, 2018). Portanto, o biocarvão de serragem sintetizado (BCS₅₀₀) demonstrou uma capacidade de adsorção superior aos materiais citados nos estudos anteriores. Além disso, os carvões mencionados são vendidos comercialmente, o que reforça a afirmação de que o biocarvão de serragem é um material promissor para adsorção.

7.3.2.5 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos relacionados ao processo de adsorção, ou seja, valores ΔG (J mol⁻¹), ΔH (kJ mol⁻¹) e ΔS (J mol K⁻¹) estão listados na Tabela 35 e Gráfico 27. Com base nesses valores, é possível analisar a natureza da reação de adsorção.

Tabela 35 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção dos ensaios isotérmicos de CFN e CIP

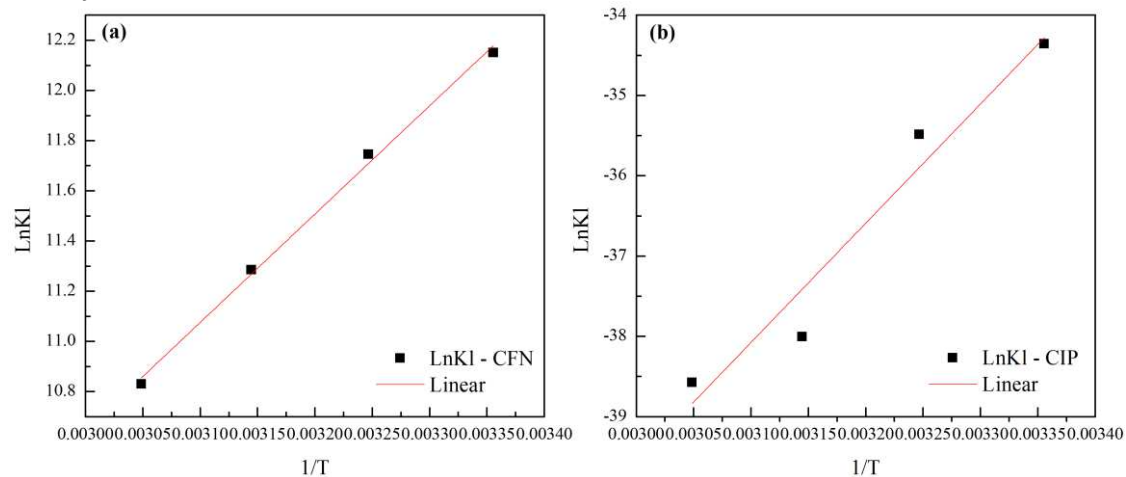
Fármacos	T (K)	K_L (L mg ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol K ⁻¹)	R ²	SSQ
CFN	298	0,9740	-30,10	-35,89	-19,19	0,995	0,003
	308	0,6500	-30,08				
	318	0,4100	-29,84				
	328	0,2600	-29,53				
CIP	298	3,1800	-34,36	123,48	-699,355	0,9268	0,59
	308	3,1500	-35,49				
	318	5,2800	-38,01				
	328	4,2000	-38,58				

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de ΔG para CFN e CIP nas temperaturas de 298 K, 308 K, 318 K e 328 K são negativos ($\Delta G_{ads} < 0$), indicando que o processo de adsorção é viável e

espontâneo na faixa de temperatura estudada, embora nada se possa prever sobre o tempo necessário para que ele ocorra (Nascimento *et al.*, 2020).

Gráfico 27- Parâmetros de Langmuir em função da temperatura termodinâmica na adsorção de CFN e CIP no adsorvente BCS₅₀₀



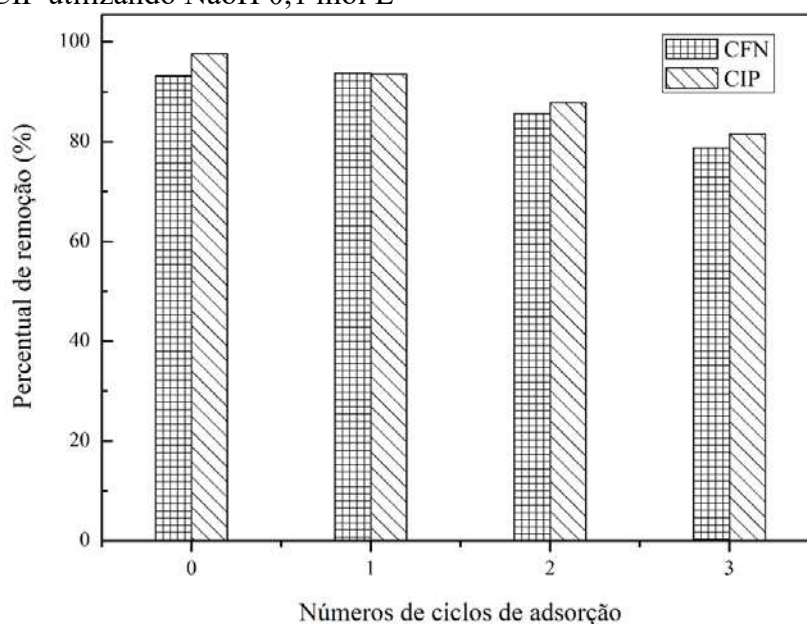
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de ΔH foram de $-35,89 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $123,48 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente, para CFN e CIP. O valor negativo de ΔH ($-35,89 \text{ kJ mol}^{-1}$) indica que a adsorção de CFN libera energia, caracterizando um processo exotérmico. Isso significa que a interação entre o adsorvato (CFN) e o adsorvente é forte o suficiente para liberar calor ao ambiente, o que geralmente sugere uma adsorção por fisissorção. Por outro lado, o valor positivo de ΔH ($123,48 \text{ kJ mol}^{-1}$) indica que a adsorção de CIP absorve energia, caracterizando um processo endotérmico. Isso significa que a interação entre o adsorvato (CIP) e o adsorvente requer a absorção de calor do ambiente, sugerindo que o aumento da temperatura favorece a adsorção. Esse fenômeno pode estar associado a mudanças estruturais ou maior mobilidade do adsorvato nas superfícies do adsorvente (Zhang *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017; Duarte *et al.*, 2019). Além disso, os valores negativos de entropia (ΔS°) sugerem que a desordem ou o grau de liberdade do sistema diminui durante o processo de adsorção para os compostos CIP e CFN, utilizando o adsorvente BCS₅₀₀ (Wang *et al.*, 2017).

7.3.2.6 Regeneração

Os estudos de adsorção e dessorção utilizando o biocarvão (BCS500) foram realizados com o objetivo de avaliar a sustentabilidade e o valor econômico desse material para a adsorção dos compostos CFN e CIP (Gráfico 28).

Gráfico 28 - Estudo de regeneração do BCS₅₀₀ na adsorção de CFN e CIP utilizando NaOH 0,1 mol L⁻¹



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após três ciclos de adsorção-dessorção, observou-se uma diminuição na capacidade de adsorção em cada ciclo subsequente. Esse declínio pode ser atribuído à redução da área superficial e à diminuição da força dos grupos funcionais presentes nos materiais (Afzal *et al.*, 2018). No entanto, a capacidade de adsorção permaneceu acima de 70% nos três ciclos. O mesmo comportamento também foi verificado após três ciclos de regeneração na adsorção de sulfametoxazol utilizando tratamento térmico a 300 °C e dessorção com solução de NaOH 0,1 M (Zeng; Chou; Kan, 2021). Esses resultados indicam que o BCS₅₀₀ pode ser um adsorvente econômico para o tratamento de águas residuais contendo CIP.

7.3.2.7 Eficiência do uso do biocarvão suportado com resíduos siderúrgico na adsorção de CIP e CFN

O estudo dos ciclos de adsorção e regeneração visa garantir que os processos de adsorção sejam eficientes, economicamente viáveis, sustentáveis e aplicáveis em escala industrial. Avaliar a durabilidade do adsorvente, a eficácia da regeneração e os custos operacionais são aspectos críticos para o sucesso e a implementação de tecnologias de adsorção em diversas áreas. Dessa forma, a Tabela 36 apresenta os resultados dos testes de adsorção utilizando os resíduos siderúrgicos (II, IV e VI),

resíduos suportados termicamente com serragem (IIC₅₀₀, IVC₅₀₀ e VIC₅₀₀) e o biocarvão de serragem (BCS₅₀₀)

Tabela 36 - Capacidade de adsorção e percentual de remoção para os resíduos siderúrgicos (II, IV e VI), dos resíduos siderúrgicos impregnados com o pó de serragem. (IIC₅₀₀, IVC₅₀₀ e VIC₅₀₀) e o do biocarvão de serragem (BCS₅₀₀) na adsorção dos compostos

Adsorventes	Adsorvatos (fármacos)			
	Cafeína		Ciprofloxacino	
	qe (mg g)	(R%)	qe (mg g)	(R%)
II ¹	0,34	0,02	3,24	64,71
IV ¹	0,07	1,34	4,22	84,57
VI ¹	2,23	46,51	0,42	8,34
IIC50 ²	4,04	49,32	4,66	58,94
IVC500 ²	3,55	43,21	6,76	85,35
VIC500 ²	0,51	6,20	4,84	61,40
BCS500 ³	4,59	100,00	5,36	99,64

¹ resíduo natural; ² resíduo impregnado com serragem a 500°C; ³ serragem calcinada a 500°C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme verificado, o fármaco CFN praticamente não é adsorvido pelos resíduos II e IV em sua forma 'in natura', enquanto o resíduo VI apresentou um percentual de remoção de 46,51% e uma capacidade de adsorção de 2,23 mg g⁻¹. Após suporte com pó de serragem, os materiais IIC₅₀₀ e IVC₅₀₀ alcançaram remoções de 49,32% e 43,21%, respectivamente. No entanto, o resíduo VIC₅₀₀ apresentou uma diminuição significativa no percentual de remoção, que ficou em torno de 6,2%.

Para o CIP, os resíduos II e IV em sua forma 'in natura' mostraram bons percentuais de adsorção, de 64,71% e 84,57%, respectivamente. Esses mesmos materiais, ao serem impregnados com serragem (IIC₅₀₀ e IVC₅₀₀), melhoraram significativamente a capacidade de adsorção, indicando que a impregnação aumentou os sítios ativos, favorecendo o processo de adsorção. Por outro lado, o resíduo VI não apresentou remoção significativa na sua forma 'in natura' para CIP, mas, ao ser modificado (VIC₅₀₀), sua capacidade de adsorção aumentou de 0,42 mg g⁻¹ (VI) para 4,84 mg g⁻¹, alcançando um percentual de remoção em torno de 61,4%. O pó de serragem calcinada (BCS₅₀₀) revelou ser um excelente adsorvente, removendo cerca de 100% dos adsorvatos CFN e CIP nas condições avaliadas.

É interessante observar que o incremento de serragem nos resíduos IIC₅₀₀ e IVC₅₀₀ aumentou os sítios adsorventes dos materiais para a adsorção de CFN, visto que, em sua forma 'in natura', esses materiais não adsorviam CFN. O mesmo comportamento foi observado para o resíduo VIC₅₀₀ quando impregnado com serragem, o que aumentou

a capacidade de adsorção de CIP. Esse aumento pode estar relacionado à ativação do carvão impregnado na superfície dos materiais após tratamento térmico (Paula *et al.*, 2013).

No entanto, é intrigante que, para o resíduo VIC₅₀₀, a adsorção de CFN não foi positiva, embora sua área superficial tenha aumentado em 1600% após a impregnação. A impregnação com serragem pode ter levado à obstrução dos poros ou à formação de uma camada de carvão remanescente, como sugerido pelo estudo de Paula *et al.* (2013b), o que poderia ter dificultado a interação do CFN com os sítios adsorventes do material VIC₅₀₀. Em outras palavras, o carvão remanescente pode ter recoberto a superfície do material, bloqueando ou diminuindo a capacidade de adsorção do CFN.

Uma situação similar foi observada no estudo de Zeng *et al.*, (2016), que investigou a modificação de materiais de carbono para aumentar sua capacidade de adsorção de íons metálicos. Eles observaram que, em alguns casos, mesmo com o aumento da área superficial, a capacidade de adsorção dos materiais para íons metálicos foi menor do que o esperado. Os autores sugeriram que esse resultado poderia ser atribuído à modificação da estrutura porosa dos materiais de carbono durante o processo de modificação, resultando em uma distribuição desfavorável de poros ou obstrução dos poros. Além disso, mudanças na química da superfície dos materiais após a modificação também foram consideradas como possíveis causas para a redução na capacidade de adsorção.

Diante dos dados apresentados, podemos afirmar que os resíduos II, IV e VI são adsorventes promissores e que a impregnação com serragem, em determinadas condições, pode melhorar a capacidade de adsorção dos resíduos, além de aumentar a área superficial desses materiais.

7.4 Conclusão

O biocarvão de serragem foi sintetizado e impregnado com sucesso nos resíduos siderúrgicos II, IV e VI. Após o processo de impregnação e calcinação, todos os materiais (IIC₅₀₀, IVC₅₀₀, VIC₅₀₀ e BCS₅₀₀) apresentaram um aumento na sua área superficial. Com exceção do adsorvente VIC₅₀₀, os demais materiais (IIC₅₀₀, IVC₅₀₀ e BCS₅₀₀) adsorveram ambos os compostos CIP e CFN, sendo a adsorção mais significativa para o BCS₅₀₀, com percentuais de remoção de 99,64% e 100,00%, respectivamente, para CIP e CFN.

Os testes fundamentais de adsorção foram realizados utilizando o biocarvão BCS₅₀₀. Os experimentos mostraram melhor desempenho em pH 7 e com uma massa de adsorvente de 2 g L⁻¹. De acordo com os estudos cinéticos, o equilíbrio foi alcançado em 60 minutos de contato entre o adsorvente e o adsorvato, ajustando-se melhor ao modelo de Elovich, o que sugere uma tendência para adsorção química. Os dados de equilíbrio se ajustaram bem ao modelo de adsorção de Sips, indicando adsorção em monocamada. Os valores negativos de ΔG , os valores positivos para ΔH e ΔS indicaram que o processo de adsorção de ambos os compostos foi espontâneo, endotérmico e aleatório.

8 CONCLUSÕES GERAIS

Este estudo apresentou uma abordagem inovadora ao utilizar materiais de baixo custo, especificamente resíduos siderúrgicos ricos em óxidos de ferro, como adsorventes para a remoção de fármacos em solução aquosa. Os resultados obtidos destacam a eficiência desses materiais, que demonstraram alta capacidade de adsorção devido às suas propriedades estruturais, como a presença de magnetita e hematita.

As principais conclusões deste estudo são:

- **Seleção de Resíduos Siderúrgicos:** Os resíduos siderúrgicos II, IV e VI mostraram-se eficazes na adsorção dos compostos CFN e CIP, com destaque para a maior seletividade desses resíduos para a maioria dos fármacos avaliados.
- **Método Analítico:** O método desenvolvido e validado para a quantificação de CFN e CIP em efluentes domésticos por espectrofotometria UV/VIS provou ser eficiente, sensível e adequado, atendendo aos requisitos dos guias de validação. A influência do pH foi devidamente considerada no desenvolvimento dos métodos.
- **Adsorção de Cafeína:** Para a adsorção da cafeína, o resíduo VI foi o material selecionado, apresentando um percentual de remoção em torno de 50% com uma dosagem de 4 g L^{-1} e tempo de contato de aproximadamente 4 dias. Os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo de pseudo-segunda ordem e à isoterma de Sips, com uma capacidade máxima de adsorção de $21,68 \pm 2,88 \text{ mg g}^{-1}$. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que a adsorção de cafeína pelo VI é espontânea, exotérmica e física.
- **Adsorção de Ciprofloxacino:** A adsorção do ciprofloxacino foi mais eficiente nos resíduos II e IV, com o resíduo IV mostrando maior seletividade. A isoterma de Sips ajustou-se bem aos dados experimentais, indicando um sistema homogêneo. O processo de adsorção de CIP pelos resíduos IV foi determinado como espontâneo, exotérmico e ocorrendo preferencialmente via fisissorção.
- **Biocarvão de Serragem:** O biocarvão de serragem foi sintetizado e impregnado com sucesso nos resíduos siderúrgicos II, IV e VI. Todos

os materiais tiveram aumento na área superficial após a impregnação e calcinação. Com exceção do adsorvente VIC500, os materiais IIC500, IVC500 e BCS500 adsorveram tanto CIP quanto CFN, com o BCS500 apresentando a maior eficácia, removendo 99,64% de CIP e 100,00% de CFN. Os dados de equilíbrio para o BCS500 ajustaram-se bem ao modelo de adsorção de Sips, indicando adsorção em monocamada, e os parâmetros termodinâmicos mostraram que a adsorção foi espontânea, endotérmica e aleatória.

Os resultados deste estudo sugerem que alguns resíduos siderúrgicos são adsorventes eficientes para a remoção de compostos farmacêuticos, como cafeína e ciprofloxacino, em solução aquosa. A capacidade desses materiais de adsorver contaminantes emergentes pode contribuir significativamente para a melhoria da qualidade da água, tanto no abastecimento quanto no tratamento de águas residuais. A importância da remoção desses compostos é crucial para preservar o meio ambiente e proteger a saúde pública. Tecnologias alternativas, como a proposta neste estudo, oferecem uma solução promissora para enfrentar os desafios associados aos contaminantes emergentes, promovendo avanços na remediação ambiental e na gestão sustentável dos recursos hídricos.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resíduos siderúrgicos demonstraram ser adsorventes promissores para a remoção dos fármacos cafeína e ciprofloxacino. Além disso, a impregnação desses resíduos com uma matriz carbonácea favoreceu a adsorção dos compostos, que não seriam adsorvidos na sua forma natural. Para aprofundar os conhecimentos adquiridos, algumas direções para futuros trabalhos são sugeridas:

- Considerando que os estudos de adsorção demonstraram que os materiais podem ser utilizados em diversos ciclos, seria promissor um estudo mais detalhado dos ciclos de adsorção, modificando as condições iniciais, tais como: concentração da solução eluente, a agitação em rpm e o tempo de dessorção utilizados nos ciclos.
- Considerando que o biocarvão demonstrou alta seletividade para os fármacos de interesse, em contrapartida, apresentou mediana área superficial, seria interessante verificar a produção do biocarvão mudando as condições iniciais, tempo de calcinação e temperatura.
- No processo da produção do biocarvão impregnado com resíduo siderúrgico, seria interessante investigar algumas condições, como o tempo de calcinação, a proporção (C:F) e a quantidade de massa carbonácea adicionada ao processo.
- Investigar a adsorção de fármacos antidepressivos (Fluoxetina, Sertralina, Paroxetina) utilizando os resíduos siderúrgicos, verificando dados fundamentais de adsorção (isotérmicos, cinéticos e termodinâmicos). Vários estudos e levantamentos têm indicado um aumento significativo no uso de medicamentos para tratar ansiedade e depressão após o início da pandemia de COVID-19. A pandemia trouxe uma série de estresses e incertezas que contribuíram para um aumento nos problemas de saúde mental. Nessa premissa, medicamentos como Fluoxetina, Sertralina e Paroxetina têm sido amplamente prescritos, o que sugere que esses fármacos cada vez mais podem ser verificados em águas residuárias.

Essas investigações podem contribuir para um melhor entendimento e aprimoramento das tecnologias de adsorção, promovendo avanços na remediação de águas residuais e na gestão sustentável dos recursos hídricos.

10 REFERÊNCIAS

ABD, A. A. et al. Carbon dioxide removal through physical adsorption using carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104142, 2020.

ABREU, M. A. D. A. **Síntese e caracterização da magnetita obtida a partir de rejeito de bauxita da mina de juruti**. 2017. Dissertação (Mestre em Recursos Naturais da Amazônia), Universidade Federal do Oeste do Pará - Pará, Brasil. 2017.

AFZAL, M. Z. et al. Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/biochar hydrogel beads. **Science of the Total Environment**, v. 639, p. 560–569, 2018.

AHMAD, R.; KUMAR, R.; HASEEB, S. Adsorption of Cu²⁺ from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 3, p. 353–359, 2012.

AHMED, A. et al. Sawdust pyrolysis from the furniture industry in an auger pyrolysis reactor system for biochar and bio-oil production. **Energy Conversion and Management**, v. 226, n. August, p. 113502, 2020.

AKSU, Zümriye; TEZER, Sevilay. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 5, p. 431–439, 2000.

AKSU, Z.; TUNÇ, Ö. Application of biosorption for penicillin G removal: Comparison with activated carbon. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 2, p. 831–847, 2005.

ALMEIDA-NARANJO, Cristina E. et al. Caffeine removal from synthetic wastewater using magnetic fruit peel composites: Material characterization, isotherm and kinetic studies. **Environmental Challenges**, v. 5, p. 100343, 2021.

AL-BURIAHI, A. K. et al. Ciprofloxacin removal from non-clinical environment: A critical review of current methods and future trend prospects. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, n. March, p. 102725, 2022.

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, n. January, p. 122383, 2020.

ALIGHARDASHI, A. et al. Environmental Risk Assessment of Selected Antibiotics in Iran. **Iranian Journal of Health, Safety & Environment**, v. 1, n. 3, p. 132–137, 2014.

ÁLVAREZ, S. et al. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 229–238, 2015.

ÁLVAREZ-RUIZ, Rodrigo; PICÓ, Yolanda. Analysis of emerging and related pollutants in aquatic biota. **Trends in environmental analytical chemistry**, v. 25, p. e00082, 2020

AMORIM, C. C. DE. **Avaliação do uso de resíduo da indústria siderúrgica na descolorização de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados**. 2007. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

AMORIM, C. C. DE. **Utilização de resíduo do desempoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes**. 2010. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

ANASTOPOULOS, I. et al. Removal of caffeine, nicotine and amoxicillin from (waste)waters by various adsorbents. A review. **Journal of Environmental Management**, v. 261, 2020.

ANASTOPOULOS, I.; KATSOUROMALLI, A.; PASHALIDIS, I. Oxidized biochar obtained from pine needles as a novel adsorbent to remove caffeine from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 304, p. 112661, 2020.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena?, **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 174–185, 2016.

ANDREOZZI, R. et al. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 3, p. 243–250, 2005.

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, p. 77-93, 2003.

AQUINO, F. M. **Estudo da adsorção de fenol utilizando biomassa residual para aplicação no tratamento de água produzida na indústria do petróleo**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

ARYA, V.; PHILIP, L. Adsorption of pharmaceuticals in water using Fe₃O₄ coated polymer clay composite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 273–280, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14029 - Agrotóxicos e afins - Validação de métodos analíticos**. Rio de Janeiro. 2016.

AVCI, A.; İNCI, İ.; BAYLAN, N. Adsorption of ciprofloxacin hydrochloride on multiwall carbon nanotube. **Journal of Molecular Structure**, v. 1206, p. 1–7, 2020.

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**, v. 2017, 2017.

AUS DER BEEK, T. et al. Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 35, n. 4, p. 823-835,

2016.

BAGHERI, A.; ABU-DANSO, E.; IQBAL, J.; BHATNAGAR, A. Modified biochar from Moringa seed powder for the removal of diclofenac from aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 7318-7327, 2020.

BALARAK, D.; MOSTAFAPOUR, F. K.; JOGHATAEI, A. Kinetics and mechanism of red mud in adsorption of ciprofl oxacin in aqueous solution. **Bioscience Biotechnology Research Communications**, v. 10, n. 1, p. 241–248, 2017.

BATUCAN, N S. P. et al. Medicating the environment? A critical review on the risks of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen to aquatic organisms. **Environmental Advances**, v. 7, p. 100164, 2022.

BELL, K. Y. et al. Emerging Pollutants. **Water Environment Research**, v. 83, n. 10, p. 1906–1984, 2011.

BELTRAME, K. K. et al. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p. 64–71, 2018.

BHATTACHARYA, P. et al. Development and performance evaluation of a novel CuO/TiO₂ ceramic ultrafiltration membrane for ciprofloxacin removal. **Materials Chemistry and Physics**, v. 229, n. November 2018, p. 106–116, 2019.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003.

BIZI, M.; EL BACHRA, F. E. Evaluation of the ciprofloxacin adsorption capacity of common industrial minerals and application to tap water treatment. **Powder Technology**, v. 362, p. 323–333, 2020.

BISWAS, S. et al. Synthesis and characterization of a novel Ca-alginate-biochar composite as efficient zinc (Zn²⁺) adsorbent: thermodynamics, process design, mass transfer and isotherm modeling. **Separation Science and Technology**, v. 54, n. 7, p. 1106-1124, 2019.

BORGHI, C. C. et al. Magnetic removal of surfactants from wastewater using micrometric iron oxide powders. **Separation and Purification Technology**, v. 83, n. 1, p. 180–188, 2011.

BORTH, K. W. et al. Iron oxide nanoparticles obtained from steel waste recycling as a green alternative for Congo red dye fast adsorption. **Applied Surface Science**, v. 546, n. July 2020, 2021.

BRAR, S. K. et al. Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge - Evidence and impacts. **Waste Management**, v. 30, n. 3, p. 504–520, 2010.

BRASIL. **Resolução CONAMA n. 382, de 26 de dezembro de 2006**. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, p.131-137, 02 jan. 2007.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução RDC nº 44, de 26 de outubro de 2010**. Dispõe sobre o controle de medicamentos à base de substâncias classificadas como antimicrobianos, de uso sob prescrição médica, isoladas ou em associação e dá outras providências. Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil, p. 76-76, 2010a.

BRASIL. **Farmacopeia Brasileira, Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Brasília: ANVISA, volume 2. 546p., 2010b.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 16 maio 2011. Seção 1, p. 89-92. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 15 set. 2020.

BRASIL. **Resolução RDC nº 166, de 24 de Julho de 2017**. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Órgão emissor: Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

BRASIL. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Guia para tratamento estatístico da validação analítica - Guia no 10, de 30 de agosto de 2017. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, v. 1, p. 1–19, 2017b.

BUERGE, I. J. et al. Saccharin and other artificial sweeteners in soils: Estimated inputs from agriculture and households, degradation, and leaching to groundwater. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 2, p. 615–621, 2011.

CANELA, M. C. et al. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasi**. Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas–INCTAA. São Carlos-SP: Editora Cubo, 2014. 100p.

CAMBRICOLI, F.; CHADE, J. **Brasil supera Europa em média de consumo de antibióticos, aponta OMS**. O Estadão, São Paulo, ano 2018. Disponível em: <<https://saude.estadao.com.br/noticias/geral,brasil-supera-europaem-media-de-consumo-de-antibioticos-aponta-oms,70002607243>>. Acesso em: 15 de jul. de 2021.

CAMPOLI-RICHARDS, D. M. et al. Ciprofloxacin: a review of its antibacterial activity, pharmacokinetic properties and therapeutic use. **Drugs**, v. 35, p. 373-447, 1988.

CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna**. Curitiba, 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimento Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

CARVALHO, P. S. L. DE; MESQUITA, P. P. D.; MELO, L. **Panoramas Setoriais - Mudanças Climáticas - Siderurgia.** p. 63–71, 2015. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/7210/2/Siderurgia_P.pdf. Acesso em Jan. 24 de 2021.

CARVALHO, R. S. DE. **Produção e caracterização de biocarvão de bagaço de laranja para utilização no pós-tratamento de água residuária.** 2018. Tese (Doutorado em associação plena em desenvolvimento e meio ambiente). Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2018.

CAVALCANTI, C. M. P. **Monitoramento comparativo da concentração de contaminantes emergentes nos principais mananciais utilizados no Distrito Federal.** 2017. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2017.

CASTELLAN, G.W. **Fundamentos de Físico-química.** 3ª Edição. In: Adsorção sobre sólidos: Fenômenos de superfície. Livros Técnicos e Científicos Editora, 1978. p. 452-463.

CHAYID, M. A.; AHMED, M. J. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1592-1601, 2015.

CHEN, L. et al. Emerging organic contaminants and odorous compounds in secondary effluent wastewater: Identification and advanced treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 408, n. December 2020, p. 124817, 2021.

CHEN, T.; DA, T.; MA, Y. Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant. **Journal of Molecular Liquids**, v. 322, n. 2, p. 114980, 2021.

CHTOUROU, M. et al. Triclosan, carbamazepine and caffeine removal by activated sludge system focusing on membrane bioreactor. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 118, p. 1–9, 2018.

CHU, K. H. Revisiting the Temkin Isotherm: Dimensional Inconsistency and Approximate Forms. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 35, p. 13140–13147, 2021.

CHU, K. H. et al. Mirror, Mirror on the Wall, Which Is the Fairest of Them All? Comparing the Hill, Sips, Koble-Corrigan, and Liu Adsorption Isotherms. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2022.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment.** CRC press, 1998.

CORNELL, R.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses.** Weinheim: Wiley-vch, 2003.

COSTA, T. C. **Utilização de resíduo siderúrgico no tratamento de efluentes**. 2017. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

COSTA, L. F. et al. Low-cost magnetic activated carbon with excellent capacity for organic adsorption obtained by a novel synthesis route. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, 2021.

COUTO, C. F.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants - A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, p. 100927, 2019.

CSP, COMPANHIA SIDERÚRGICA DO PÉCEM. **Processo de produção do aço**. Disponível em: <<https://www.cspecem.com/pt-br/sobre-a-csp/processo-de-producao-do-aço/>>. Acesso em : Jun. 08 de 2022.

COMISSÃO EUROPEIA. Directiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de Dezembro de 2008 relativa a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água, que altera e subsequentemente revoga as Directivas 82/176/ CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE e 86/280/CEE do Conselho, e que altera a Directiva 2000/60/ CE. **Jornal Oficial das Comunidades Europeias**, Vol. L 348. (2008). p. 84-97.

COMISSÃO EUROPEIA. Decisão de Execução da Comissão, de 18 de janeiro de 2013, que isenta a prospeção de petróleo e de gás em Chipre da aplicação da Diretiva 2004/17/CE130 do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à coordenação dos processos de adjudicação de contratos nos setores da água, da energia, dos transportes e dos serviços postais [notificada com o número C(2013) 60] Texto relevante para efeitos do EEE. **Jornal Oficial da União Europeia**, L 348, 24/12/2008, p. 235–248; Bruxelas.

COMISSÃO EUROPEIA. Decisão de Execução (UE) 2015/495 da Comissão, de 20 de março de 2015 , que estabelece uma lista de vigilância das substâncias para monitorização a nível da União no domínio da política da água nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. **Jornal Oficial da União Europeia** [notificada com o número C(2015) 1756]. **Jornal Oficial da União Europeia**, L 78, 24/03/2015, p. 40–42;Bruxelas.

COMISSÃO EUROPEIA. Decisão de Execução (UE) 2018/840 da Comissão, de 5 de junho de 2018, que estabelece uma lista de vigilância das substâncias a monitorizar a nível da União no domínio da política da água, nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, e que revoga a Decisão de Execução (UE) 2015/495 da Comissão [notificada com o número C(2018) 3362]. **Jornal Oficial da União Europeia** L, v. 141, p. 9-12, 2018.

DAUGHTON, C. G. Non-regulated water contaminants: emerging research. **Environmental impact assessment review**, v.24, n.7-8, p.711-732, 2004.

DANALIOĞLU, S. T. et al. Removal of ciprofloxacin from aqueous solution using humic acid- and levulinic acid- coated Fe₃O₄ nanoparticles. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 123, p. 259–267, 2017.

DANNER, M. C. et al. Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects. **Science of the Total Environment**, v. 664, p. 793–804, 2019.

DANESHVAR, Ehsan et al. Desorption of methylene blue dye from brown macroalga: effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 152, p. 443-453, 2017.

DE FRANCO, M. A. E. et al. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. **Journal of cleaner production**, v. 161, p. 947-956, 2017.

DE MORAIS FRANÇA, A. M. et al. Study of Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Zn^{2+} competitive adsorption on synthetic zeolite: An experimental and theoretical approach. **Desalination and Water Treatment**, v. 227, p. 263–277, 2021.

DEPARTAMENTO DE ESTUDOS ECONÔMICOS. **Cadernos do Cade: Indústria Siderúrgica**. Ed. Carlos ed. Brasília/DF.2022. Disponível em: https://cdn.cade.gov.br/Portal/centrais-de-conteudo/publicacoes/estudos-economicos/cadernos-do-cade/Caderno_Industria-Siderurgica.pdf. Acesso em: 20 Fev. 2024.

DE PAULA, L. N. et al. Utilização do pó de aciaria elétrica modificado termicamente em reações para redução do nitrobenzeno à anilina. **Ecletica Química**, v. 38, n. 1, p. 109–116, 2013a.

DE PAULA, L. N. et al. Modificação e caracterização do resíduo pó de aciaria elétrica (PAE) para aplicação em reações de redução de cromo (VI). **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1332–1337, 2013b.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p. 442–448, 2011.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T. ; RODRIGUES, Clóvis Antonio. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química nova**, v. 34, p. 764-770, 2011.

DEMIREZEN, A. D.; YILDIZ, Y. Ş.; YILMAZ, D. D. Amoxicillin degradation using green synthesized iron oxide nanoparticles: Kinetics and mechanism analysis. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 11, p. 100219, 2019.

DENG, Jie et al. Toward 3D graphene oxide gels based adsorbents for high-efficient water treatment via the promotion of biopolymers. **Journal of hazardous materials**, v. 263, p. 467-478, 2013.

DENG, F. et al. Engineering paths of sustainable and green photocatalytic degradation technology for pharmaceuticals and organic contaminants of emerging concern. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 29, p. 100465, 2021.

DING, Q.; LAM, F. L. Y.; HU, X. Complete degradation of ciprofloxacin over g-C₃N₄-iron oxide composite via heterogeneous dark Fenton reaction. **Journal of Environmental Management**, v. 244, n.2, p. 23–32, 2019.

DO, D. D. Adsorption analysis: Equilibria and kinetics (with cd containing computer MATLAB programs). **World Scientific**, 1998.

DONG, Z. B. et al. Adsorption behavior of the catechins and caffeine onto polyvinylpyrrolidone. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 4238–4247, 2011.

DOS SANTOS, S. V. et al. Steel wastes as versatile materials for treatment of biorefractory wastewaters. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 2, p. 882–893, 2015.

DUARTE, I. J. M. et al. Adsorption of caffeine using steel wastes. **Environmental Science and Pollution Research**, n. 0123456789, 2022.

DUARTE, I. J. M. et al. Evaluation of nitrate adsorption from aqueous medium using modified montmorillonites. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 1, p. 21–31, 2019.

DUBEY, S. S.; RAO, B. S. Kinetic models in adsorption-a review. **Asian Journal of Research in Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 8-13, 2012. Disponível em: https://www.ajrconline.org/HTML_Papers/Asian%20Journal%20of%20Research%20in%20Chemistry__PID__2012-5-1-2.html. Acesso em: 28 Jun. 2021

DUBININ, M. M. Adsorption in Micropores. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 23, p.487-499, 1967.

ECKE, A. et al. Factors affecting the hydrolysis of the antibiotic amoxicillin in the aquatic environment. **Chemosphere**, v. 311, n. P1, p. 136921, 2023.

EHIOMOGUE, P.; AHUCHAOGU, I. I.; AHANEKU, I. E. Review of adsorption isotherms models. **Acta Technica Corviniensis**, v. 14, n. 4, p. 87–96, 2022.

ELESSAWY, N. A. et al. Ciprofloxacin removal using magnetic fullerene nanocomposite obtained from sustainable PET bottle wastes: Adsorption process optimization, kinetics, isotherm, regeneration and recycling studies. **Chemosphere**, v. 239, p. 124728, 2020.

FALCHI, P. P. **Aplicação e caracterização de carepa de aço com carvão ativado no tratamento de 2,4 dinitrofenol em reator de leito fixo**. 2021. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2021.

FANG, Z. et al. Degradation of metronidazole by nanoscale zero-valent metal prepared from steel pickling waste liquor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1–2, p. 221–228, 2010.

FAN, F. et al. Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic Fe₃O₄@SiO₂ composite particles. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 106, p. 40–46, 2012.

FAN, H. et al. Adsorption properties and mechanisms of novel biomaterials from banyan aerial roots via simple modification for ciprofloxacin removal. **Science of the Total Environment**, v. 708, p. 134630, 2020.

FARACA, G.; BOLDRIN, A.; ASTRUP, T. Resource quality of wood waste: The importance of physical and chemical impurities in wood waste for recycling. **Waste Management**, v. 87, p. 135–147, 2019.

FENG, C. et al. Graphene/waste-newspaper cellulose composite aerogels with selective adsorption of organic dyes: Preparation, characterization, and adsorption mechanism. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 6, p. 2256–2267, 2020.

FERNANDES, Tiago A. et al. Photocatalytic degradation of acetaminophen and caffeine using magnetite–hematite combined nanoparticles: kinetics and mechanisms. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 17228–17243, 2021.

FERRER-POLONIO, E. et al. Removal of pharmaceutical compounds commonly-found in wastewater through a hybrid biological and adsorption process. **Journal of Environmental Management**, v. 263, n. March, 2020.

FILHO, H. B. et al. **Espectrofotometria no Ultravioleta e visível**. Centro de energia nuclear na agricultura Universidade de São Paulo, v. 1, p. 20, 2010.

FREITAS, F. B. A. DE; CÂMARA, M. Y. DE F.; FREIRE, M. D. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, n. 1, p. 610–618, 2015.

FDA. 2017 Summary Report on Antimicrobials Sold or Distributed for Use in Food-Producing Animals; Food and Drug Administration Center for Veterinary Medicine, **Department of Health and Human Services**. 2018. Disponível em: <https://www.fda.gov/media/119332/download> . Acesso em: 18 Mai. 2023.

GAO, J. et al. Persulfate activation by sulfide-modified nanoscale iron supported by biochar (S-nZVI/BC) for degradation of ciprofloxacin. **Separation and Purification Technology**, v. 235, p. 116202, 2020.

GAVRILESCU, M. et al. Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147–156, 2015.

GEISSEN, V. et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015.

GHANI, W. A. W. A. K. et al. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 18–24, 2013.

GHOSH, M. et al. Solar photocatalytic degradation of caffeine with titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 377, n. March, p. 1–7, 2019.

GIL, A.; SANTAMARÍA, L.; KORILI, S. A. Removal of caffeine and diclofenac from aqueous solution by adsorption on multiwalled carbon nanotubes. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 22, p. 25-28, 2018.

GIRARDI, R.; PINHEIRO, A. Regulamentação em diferentes países de hormônios e antibióticos da família das ciclinas em água para consumo humano. In: XXI Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, Segurança hídrica e Desenvolvimento Sustentável: desafios do conhecimento e da gestão, 23., 2015, Brasília. **Anais [...]**. Brasília: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2015. p.1-8.

GIRISH, C. R. Various isotherm models for multicomponent adsorption: A review. **International Journal of Civil Engineering and Technology**, v. 8, n. 10, p. 80–86, 2017.

GIUNCHI, V. et al. The environmental impact of pharmaceuticals in Italy: Integrating healthcare and eco-toxicological data to assess and potentially mitigate their diffusion to water supplies. **British Journal of Clinical Pharmacology**, v. 89, n. 7, p. 2020–2027, 2023.

GODOI, E. L. DE; GARCIA, P. M. P.; ORTIZ, N. Magnetita para fixação de compostos tóxicos solubilizados de resíduos de fundição de chumbo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 12, n. 3, p. 343–350, 2007.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa**. São Paulo: Edição do autor, v. 4, p. 442, 1988.

GONÇALVES, M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: remoção do corante orgânico azul de metileno em ÁGUA. **Quimica Nova**, v. 32, n. 7, p. 1723–1726, 2009.

GOZLAN, I.; ROTSTEIN, A.; AVISAR, D. Amoxicillin-degradation products formed under controlled environmental conditions: Identification and determination in the aquatic environment. **Chemosphere**, v. 91, n. 7, p. 985–992, 2013.

GU, C.; KARTHIKEYAN, K. G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 23, p. 9166–9173, 2005.

GUBLER, R.; THOMASARRIGO, L. K. Ferrous iron enhances arsenic sorption and oxidation by non-stoichiometric magnetite and maghemite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, n. April 2020, p. 123425, 2021.

GUÉGAN, R. et al. Tuning down the environmental interests of organoclays for emerging pollutants: Pharmaceuticals in presence of electrolytes. **Chemosphere**, v. 239, 2020.

GUPTA, V. K. et al. Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, n. 2, p. 556–563, 2006.

GUPTA, A.; GARG, A. Adsorption and oxidation of ciprofloxacin in a fixed bed column using activated sludge derived activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 250, n. September, p. 109474, 2019.

GWENZI, W. et al. Biochars as media for air pollution control systems: Contaminant removal, applications and future research directions. **Science of the Total Environment**, v. 753, p. 142249, 2021.

HALLING-SORENSEN, B. et al. Environmental risk assessment of antibiotics: Comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 46, n. SUPPL. 1, p. 53–58, 2000.

HAYES, A. et al. Predicting selection for antimicrobial resistance in UK wastewater and aquatic environments: Ciprofloxacin poses a significant risk. **Environment International**, v. 169, n. August, p. 107488, 2022.

HIDAYATI, N. V. et al. Emerging contaminants detected in aquaculture sites in Java, Indonesia. **Science of the Total Environment**, v. 773, p. 145057, 2021.

HILLEBRAND, O. et al. Caffeine as an indicator for the quantification of untreated wastewater in karst systems. **Water Research**, v. 46, n. 2, p. 395–402, 2012.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681–689, 2006.

HONG, S. et al. Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 630–633, 2009.

HRIOUA, A. et al. Recent advances in electrochemical sensors for amoxicillin detection in biological and environmental samples. **Bioelectrochemistry**, v. 137, p. 107687, 2021.

HU, D.; WANG, L. Adsorption of amoxicillin onto quaternized cellulose from flax noil: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 64, p. 227–234, 2016.

HU, Q.; ZHANG, Z. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 646–648, 2019.

HUANG, P. M. et al. Retention of phenolic acids by noncrystalline hydroxy-aluminum and -iron compounds and clay minerals of soils. **Soil Science**, v. 123, n. 4, p. 213–219, 1977.

HUMPOLA, P. D. et al. Description of different solid adsorbent surfaces adsorption mechanisms based on a sequential decomposition of isotherms. **Surface Review and Letters**, v. 20, n. 02, p. 1350022, 2013.

IAC, INSTITUTO AÇO BRASIL. **Processo Siderúrgico**. Disponível em: <<https://acobrasil.org.br/site/processo-siderurgico/>>. Acesso: 11 de out. de 2022.

IGWEGBE, C. A. et al. Adsorption of ciprofloxacin from water: A comprehensive review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 93, p. 57–77, 2021.

ILUȚIU-VARVARA, D. A.; ACIU, C. Metallurgical Wastes as Resources for Sustainability of the Steel Industry. **Sustainability (Switzerland)**, v. 14, n. 9, 2022.

ILYAS, H.; VAN HULLEBUSCH, E. D. A review on the occurrence, fate and removal of steroidal hormones during treatment with different types of constructed wetlands. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103793, 2020.

INMETRO, **Orientação Sobre Validação de Métodos**. Analíticos–DOQ-CGCRE-008. Revisão 09–JUN, 2020.

JAFARI, K.; HEIDARI, M.; RAHMANIAN, O. Wastewater treatment for Amoxicillin removal using magnetic adsorbent synthesized by ultrasound process. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 45, n. February, p. 248–256, 2018.

JALAL, N. R. et al. Polyethylenimine@Fe₃O₄@carbon nanotubes nanocomposite as a modifier in glassy carbon electrode for sensitive determination of ciprofloxacin in biological samples. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 833, n. August 2018, p. 281–289, 2019.

JEON, J. et al. Evaluation of thermal properties and acetaldehyde adsorption performance of sustainable composites using waste wood and biochar. **Environmental Research**, v. 196, n. December 2020, p. 110910, 2021.

JIANG, Q.; ZHU, R. Facile synthesis of highly efficient and cost-effective photo-Fenton catalyst by ball milling commercial TiO₂ and natural magnetite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 862, p. 158670, 2021.

JIN, P. et al. An analysis of the chemical safety of secondary effluent for reuse purposes and the requirement for advanced treatment. **Chemosphere**, v. 91, n. 4, p. 558–562, 2013.

JJAGWE, J.; OLUPOT, P. W.; CARRARA, S. Iron oxide nanoparticles/nanocomposites derived from steel and iron wastes for water treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 343, n. February, p. 118236, 2023.

JOHNSTON, Chad P.; CHRYSOCHOOU, Maria. Mechanisms of chromate adsorption on hematite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 138, p. 146–157, 2014.

JURADO, A.; WALTHER, M.; DÍAZ-CRUZ, M. S. Occurrence, fate and environmental risk assessment of the organic microcontaminants included in the Watch Lists set by EU Decisions 2015/495 and 2018/840 in the groundwater of Spain. **Science of the Total Environment**, v. 663, p. 285–296, 2019.

KARDAM, A. et al. Artificial Neural Network Modeling for Biosorption of Pb (II) Ions on Nanocellulose Fibers. **BioNanoScience**, v. 2, n. 3, p. 153–160, 2012.

KAUR, S. P.; RAO, R.; NANDA, S. Amoxicillin: A broad spectrum antibiotic. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 3, n. 3, p. 30–37, 2011.

KHAN, N. A. et al. Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging-pollutants - A critical review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 122, p. 115744, 2020.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 120, p. 283-294, 2000.

KOSMA, C. I.; LAMBROPOULOU, D. A.; ALBANIS, T. A. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 466–467, p. 421–438, 2014.

LABUTO, G. et al. Individual and competitive adsorption of ibuprofen and caffeine from primary sewage effluent by yeast-based activated carbon and magnetic carbon nanocomposite. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 28, n. December 2021, p. 1–16, 2022.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 2016.

LI, S. et al. Risks of caffeine residues in the environment: Necessity for a targeted ecopharmacovigilance program. **Chemosphere**, v. 243, p. 125343, 2020.

LI, S.; HU, J. Transformation products formation of ciprofloxacin in UVA/LED and UVA/LED/TiO₂ systems: Impact of natural organic matter characteristics. **Water Research**, v. 132, p. 320–330, 2018.

LI, H. et al. Removal of ciprofloxacin from aqueous solutions by ionic surfactant-modified carbon nanotubes. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 206-217, 2018.

LI, H. et al. Development and assessment of a functional activated fore-modified bio-hydrochar for amoxicillin removal. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 168-175, 2017.

LIANG, J. et al. Magnetic nanoferrromanganese oxides modified biochar derived from pine sawdust for adsorption of tetracycline hydrochloride. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 6, p. 5892–5903, 2019.

LILLENBERG, M. et al. Enrofloxacin and Ciprofloxacin Uptake by Plants from Soil. **Agronomy research (Tartu)**, v. 8, n. 1, p. 807–814, 2010.

LIMA, E. C. et al. Comments on “Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant, Journal of Molecular Liquids 322 (2021) 114980.”. **Journal of Molecular Liquids**, v. 334, p. 116542, 2021.

LIMA, V. E. DE et al. Avaliação do uso de materiais residuais como adsorventes para remoção de Pb^{2+} em efluentes de laboratórios/ assessment of the use of residual materials as adsorbents for removal of Pb^{2+} in effluent laboratories. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 12, p. 97249–97626, 2020.

LIMA, Eder C. et al. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of molecular liquids**, v. 273, p. 425-434, 2019.

LIMA, É. C.; ADEBAYO, Matthew Ayorinde; MACHADO, Fernando Machado. Kinetic and equilibrium models of adsorption. **Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications**, p. 33-69, 2015.

LIN, C. C.; HO, J. M.; HSIEH, H. L. Feasibility of using a rotating packed bed in preparing Fe_3O_4 nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 88–94, 2012.

LIN, C. C.; HO, J. M. Structural analysis and catalytic activity of Fe_3O_4 nanoparticles prepared by a facile co-precipitation method in a rotating packed bed. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 10275-10282, 2014.

LIN, C. C.; LEE, C. Y. Adsorption of ciprofloxacin in water using Fe_3O_4 nanoparticles formed at low temperature and high reactant concentrations in a rotating packed bed with co-precipitation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 240, n. February 2019, p. 122049, 2020.

LINS, P. V. et al. Evaluation of caffeine adsorption by MgAl-LDH/biochar composite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 31804-31811, 2019.

LIN, X. et al., Occurrence and risk assessment of emerging contaminants in a water reclamation and ecological reuse project. **Science of the Total Environment**, v. 744, 2020.

LIPTON, R. B. et al. Caffeine in the management of patients with headache. **Journal of Headache and Pain**, v. 18, n. 1, 2017.

LI, M, et al. Performance of magnetic graphene oxide/diethylenetriaminepentaacetic acid nanocomposite for the tetracycline and ciprofloxacin adsorption in single and binary systems. **Journal of colloid and interface science**, v. 521, p. 150-159, 2018.

LIU, J. et al. A granular adsorbent-supported Fe/Ni nanoparticles activating persulfate system for simultaneous adsorption and degradation of ciprofloxacin. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 1077-1084, 2020.

LIVERTOX. **Caffeine**. Disponível em:

<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK559835/>>. Acesso em: 15 de jan. de 2020.

LIYANAGE, A. S. et al. Rapid remediation of pharmaceuticals from wastewater using magnetic Fe₃O₄/Douglas fir biochar adsorbents. **Chemosphere**, v. 258, p. 127336, 2020.

LOFRANO, G. et al. Thirty contaminants of emerging concern identified in secondary treated hospital wastewater and their removal by solar Fenton (like) and sulphate radicals-based advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106614, 2021.

LONAPPAN, L. et al. Diclofenac and its transformation products: environmental occurrence and toxicity-a review. **Environment International**, v. 96, p. 127-138, 2016.

LÓPEZ-VELÁZQUEZ, K. et al. Removal of 17 α -ethinylestradiol and caffeine from wastewater by UASB-Fenton coupled system. *Environmental Technology (United Kingdom)*, v. 0, n. 0, p. 1–12, 2020.

LU, D. et al. Adsorption and desorption behaviors of antibiotic ciprofloxacin on functionalized spherical MCM-41 for water treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 264, p. 121644, 2020a.

LU, S. et al. Occurrence, spatiotemporal variation, and ecological risk of antibiotics in the water of the semi-enclosed urbanized Jiaozhou Bay in eastern China. **Water Research**, v. 184, 2020b.

MAICHIN, F.; FREITAS, L. C.; ORTIZ, N. The use of converter slag (Magnetite) and bentonite clay for amoxicillin adsorption from polluted water. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 5, p. 213–217, 2013.

MANZAR, M. S. et al. RSM-CCD optimization approach for the adsorptive removal of Eriochrome Black T from aqueous system using steel slag-based adsorbent: Characterization, Isotherm, Kinetic modeling and thermodynamic analysis. **Journal of Molecular Liquids**, v. 339, p. 116714, 2021.

MANZAR, M. S. et al. Comparative adsorption of Eriochrome black T onto recyclable steel dust wastes: Isotherm, kinetics and thermodynamic studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 645, n. January, 2022.

MAJD, M. M. et al. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). **Science of the Total Environment**, v. 812, 2022.

MAO, H. et al. Modification of a magnetic carbon composite for ciprofloxacin adsorption. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 49, p. 179–188, 2016.

MARTINS, A. F. et al. Characterization of liquid products and char from the pyrolysis of eucalyptus sawdust. **Quimica Nova**, v. 30, n. 4, p. 873–878, 2007.

MARTINS, ALS et al. Estudo do resíduo gerado no processo de deslamagem do minério de ferro. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 6948-6955, 2015.

MASON, D. J. et al. Antibacterial action of ciprofloxacin. **Antimicrobial agents and chemotherapy**, v. 39, n. 12, p. 2752-2758, 1995.

MATOS, H. L. S. **Síntese de nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas para remoção de Pb²⁺**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia.2016.

MELO, L. L. A. et al. Caffeine removal using *Elaeis guineensis* activated carbon: adsorption and RSM studies. **Environmental Science and Pollution Research**, 2020.

MINERAL, C. D. T.; MALENA, R.; LIMA, F. **Ensaio de determinação de área superficial por adsorção de gás**. CETEM/MCTI, 2007. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br:8080/bitstream/cetem/1071/1/Cap%2026%20Eensaiso%20de%20%20Determina%C3%A7%C3%A3o%20de%20%C3%81rea%20Superficial%20por%20Adsor%C3%A7%C3%A3o%20de%20G%C3%A1s.pdf>. Acesso em: Mai. de 2022.

MOHAMADY, S. I. Functionalization of magnetic-chitosan nanocomposite for enhancing Th(IV) ions sorption. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 64, n. 4, p. 2095–2111, 2021.

MOHAMMED, A. A. et al. Simultaneous adsorption of tetracycline, amoxicillin, and ciprofloxacin by pistachio shell powder coated with zinc oxide nanoparticles. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 3, p. 4629-4643, 2020

MONDAL, M. K. et al. Removal of Orange G from aqueous solution by hematite: Isotherm and mass transfer studies. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 6, p. 1811–1815, 2010.

MONDAL, M. et al. Removal of cyanide from steel plant effluent using coke breeze, a waste product of steel industry. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, n. January, p. 135–143, 2019.

MONISHA, R. S. et al. Green remediation of pharmaceutical wastes using biochar: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, n. 1, p. 681–704, 2022.

MONTAGNER, C. C. et al. Microplastics: Environmental Occurrence and Analytical Challenges. **Quimica Nova**, v. 44, n. 10, p. 1328–1352, 2021.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Quimica Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

MORADI, S. E. et al. Effective removal of ciprofloxacin from aqueous solutions using magnetic metal–organic framework sorbents: mechanisms, isotherms and kinetics. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 13, n. 9, p. 1617–1627, 2016.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83–94, 2004.

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MORPER, M. R. Combination therapy tackles wastewater toxins. **Chemical engineering**, v. 106, n. 8, p. 66–70, 1999.

MORSI, R. et al. Laccases and peroxidases: The smart, greener and futuristic biocatalytic tools to mitigate recalcitrant emerging pollutants. **Science of the Total Environment**, v. 714, 2020.

MOUSSOUT, H. et al. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**, v. 4, n. 2, p. 244–254, 2018.

MOVASAGHI, Z.; YAN, B.; NIU, C. Adsorption of ciprofloxacin from water by pretreated oat hulls: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **Industrial Crops and Products**, v. 127, n. October 2018, p. 237–250, 2019.

MUSHTAQ, Mehwish et al. Eriobotrya japonica seed biocomposite efficiency for copper adsorption: Isotherms, kinetics, thermodynamic and desorption studies. **Journal of environmental management**, v. 176, p. 21–33, 2016.

MCGETTIGAN, P., HENRY, D. Use of non-steroidal anti-inflammatory drugs that elevate cardiovascular risk: an examination of sales and essential medicines lists in low-, middle-, and high-income countries. **PLoS medicine**, v. 10, n. 2, p. e1001388, 2013.

NADOLL, P. et al. The chemistry of hydrothermal magnetite: A review. **Ore Geology Reviews**, v. 61, p. 1–32, 2014.

NAMDURI, H.; NASRAZADANI, S. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. **Corrosion Science**, v. 50, n. 9, p. 2493–2497, 2008.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 25 Abr. 2021.

NARVAEZ V, J. F.; JIMENEZ C, C. Pharmaceutical products in the environment:sources, effects and risks. **Vitae**, v. 19, n. 1, p. 93-108, 2012.

NETO, V. DE O. S. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of toxic metal ions for wastewater treatment. **viewpoints**, v. 7, p. 8, 2013.

National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 2519, **Caffeine**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Caffeine>. Acesso em: 10 Jul. 2024a.

National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 2764, **Ciprofloxacin**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ciprofloxacin>. Acesso em: 10 Jul. 2024b.

National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 33613, **Amoxicillin**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Amoxicillin>. Acesso em: 10 Jul. 2024c

National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 3033, **Diclofenac**. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diclofenac>. Disponível em: Acesso em: 10 Jul. 2024d.

NGENO, E. C. et al. Adsorption of Caffeine and Ciprofloxacin onto Pyrolytically Derived Water Hyacinth Biochar: Isothermal, Kinetic and Thermodynamic Studies. **Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 10, n. 4, p. 185–194, 2016.

NGUYEN, N. T. et al. Adsorption characteristic of ciprofloxacin antibiotic onto synthesized alpha alumina nanoparticles with surface modification by polyanion. **Journal of Molecular Liquids**, v. 309, p. 113150, 2020.

NURCHI, V. M. et al. Fluoroquinolones: A micro-species equilibrium in the protonation of amphoteric compounds. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 93, p. 380–391, 2016.

OLDENKAMP, R.; BEUSEN, A. H. W.; HUIJBREGTS, M. A. J. Aquatic risks from human pharmaceuticals - Modelling temporal trends of carbamazepine and ciprofloxacin at the global scale. **Environmental Research Letters**, v. 14, n. 3, 2019.

OLIVEIRA, M.H.A. **Cinética e equilíbrio para armazenamento de gás natural em carvão ativado**. Recife - PE, 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIZ, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

OLIVEIRA, I. S. **Utilização de resíduo siderúrgico como material alternativo no tratamento de efluentes industriais**. 2014. 62 f. Monografia (Título em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora. 2014.

OLIVEIRA, F. M. DE; COELHO, L. M.; DE MELO, E. I. Evaluation of the adsorption process using green coconut mesocarp for removal of methylene blue dye. **Revista Materia**, v. 23, n. 4, 2018.

OLIVEIRA, J. C. DE; GUILLEN, R. D. M.; SILVA, D. DE S. Portaria no 888, de 04 de maio de 2021 do ministério da saúde: o ponto de partida para enfrentamento aos contaminantes emergentes / Ordinance No. 888, of may 04, 2021 from the ministry of health: the starting point for confronting emerging contaminants. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 4, p. 30890–30901, 2022.

OWOYEMI, J. M.; ZAKARIYA, H. O.; ELEGBEDE, I. O. Sustainable wood waste management in Nigeria. **Environmental & Socio-economic Studies**, v. 4, n. 3, p. 1–9, 2016.

ORTIZ, N. et al. Estudo da estabilidade química da magnetita utilizada como adsorvedor na remoção de compostos orgânicos de soluções (Study of the chemical stability of the magnetite used as adsorber to remove organic compounds from solutions). **Cerâmica**, v.49, p. 216–222, 2003.

OUYANG, Jinbo et al. Biomass-derived activated carbons for the removal of pharmaceutical micropollutants from wastewater: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 253, p. 117536, 2020.

PAIVA, J. C. DE. **Monitoramento da degradação eletroquímica de fármacos em água usando anodos de diamante dopado com boro empregando espectroscopia UV/VIS e resolução de curva multivariada**. 2012. Dissertação (Magister Scientiae). Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

PAN, M.; CHU, L. M. Transfer of antibiotics from wastewater or animal manure to soil and edible crops. **Environmental Pollution**, v. 231, p. 829–836, 2017.

PAN, X. et al. Toxic effects of amoxicillin on the photosystem II of *Synechocystis* sp. characterized by a variety of in vivo chlorophyll fluorescence tests. **Aquatic Toxicology**, v. 89, n. 4, p. 207–213, 2008.

PATEL, S.; HAN, J.; GAO, W. Sorption of 17 β -estradiol from aqueous solutions on to bone char derived from waste cattle bones: Kinetics and isotherms. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1562–1569, 2015.

PEIXER, G. et al. Genotoxicidade e Citotoxicidade da água do Rio Passaúna: Bioensaio com *Allium Cepa* e relação com níveis de cafeína. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)**, n. 46, p. 88–101, 2017.

PENA, E. Q. et al. Caracterização dos parâmetros de porosidade de concentrados de minérios de ferro pelo método de adsorção de nitrogênio. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 4, n. 4, p. 53–57, 2008.

PENG, Xiaoming et al. Preparation of a graphitic ordered mesoporous carbon and its application in sorption of ciprofloxacin: Kinetics, isotherm, adsorption mechanisms studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 228, p. 196–206, 2016.

PENG, H. et al. Adsorption of ofloxacin and norfloxacin on carbon nanotubes: Hydrophobicity- and structure-controlled process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 233–234, p. 89–96, 2012.

PERINI, J. A. DE L. **Degradação dos fármacos ciprofloxacino e sertralina pelos processos ferro zero e foto-fenton – aplicação em amostras de efluentes de estação de tratamento de esgoto.** 2013. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

PEREZ, J. J. et al. Low cost and regenerable composites based on chitin/bentonite for the adsorption potential emerging pollutants. **Applied Clay Science**, v. 194, n. April, p. 105703, 2020.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, n. 0, p. 3–27, 2015.

PLAZINSKI, W. Applicability of the film-diffusion model for description of the adsorption kinetics at the solid/solution interfaces. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 17, p. 5157–5163, 2010.

PONNUSAMI, V.; GUNASEKAR, V.; SRIVASTAVA, S. N. Kinetics of methylene blue removal from aqueous solution using gulmohar (*Delonix regia*) plant leaf powder: Multivariate regression analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1–3, p. 119–127, 2009.

PORTINHO, Rodrigo; ZANELLA, Odivan; FÉRIS, Liliana Amaral. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. **Journal of environmental management**, v. 202, p. 178-187, 2017.

POSTAI, D. L. et al. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 2, p. 1713–1723, 2016.

POWELL, C. D. et al. Nano-structural effects on Hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticle radiofrequency heating. **Nano Convergence**, v. 8, n. 1, 2021.

POULOPOULOS, Stavros G.; INGLEZAKIS, Vassilis J. **Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications.** Elsevier, 2006.

PRASAD, B. et al. Adsorption of arsenite (As³⁺) on nano-sized Fe₂O₃ waste powder from the steel industry. **Desalination**, v. 274, n. 1–3, p. 105–112, 2011.

PURSELL, C. J. et al. Application of the Temkin model to the adsorption of CO on gold. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 48, p. 23880–23892, 2011.

PUTRA, E. K. et al. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. **Water Research**, v. 43, n. 9, p. 2419–2430, 2009.

QIN, L. et al. Enhanced Removal of Pb²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺ by Amino-Functionalized Magnetite/Kaolin Clay. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 27, p. 7344–7354, 2016.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University: Science A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

QIU, H. et al. Intraparticle diffusion process for lead(II) biosorption onto mansonia wood sawdust. **Journal of Hazardous Materials**, v. 8, n. 2, p. 716–724, 2022.

RAMIREZ-UBILLUS, M. A. et al. A new approach on synergistic effect and chemical stability of graphene oxide-magnetic nanocomposite in the heterogeneous Fenton degradation of caffeine. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 55014-55028, 2021.

RASOULZADEH, H. et al. Mechanistic investigation of ciprofloxacin recovery by magnetite-imprinted chitosan nanocomposite: Isotherm, kinetic, thermodynamic and reusability studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 712–721, 2019.

RAKSHIT, S. et al. Mechanisms of ciprofloxacin removal by nano-sized magnetite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 246–247, p. 221–226, 2013.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. **Environmental Pollution**, v. 280, p. 116995, 2021.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S.; SHOW, P. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. **Journal of Hazardous Materials**, v. 409, n.1, p. 124413, 2021.

RAVI, S.; CHOI, Y.; CHOE, J. K. Novel phenyl-phosphate-based porous organic polymers for removal of pharmaceutical contaminants in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, n. April 2019, p. 122290, 2020.

REDGRAVE, L. S. et al. Fluoroquinolone resistance: Mechanisms, impact on bacteria, and role in evolutionary success. **Trends in Microbiology**, v. 22, n. 8, p. 438–445, 2014.

REGUYAL, F.; SARMAH, A. K. Site energy distribution analysis and influence of Fe₃O₄ nanoparticles on sulfamethoxazole sorption in aqueous solution by magnetic pine sawdust biochar. **Environmental Pollution**, v. 233, p. 510–519, 2018a.

REGUYAL, F.; SARMAH, A. K. Adsorption of sulfamethoxazole by magnetic biochar: Effects of pH, ionic strength, natural organic matter and 17 α -ethinylestradiol. **Science of the Total Environment**, v. 628–629, p. 722–730, 2018b.

REGUYAL, F.; SARMAH, A. K. Adsorption of sulfamethoxazole by magnetic biochar: Effects of pH, ionic strength, natural organic matter and 17 α -ethinylestradiol. **Science of the Total Environment**, v. 628–629, p. 722–730, 2018c.

REGUYAL, F.; SARMAH, A. K.; GAO, W. Synthesis of magnetic biochar from pine sawdust via oxidative hydrolysis of FeCl₂ for the removal sulfamethoxazole from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 868–878, 2017.

REZENDE, T. T. A. et al. Removal study of the hormone 17 alpha-ethynylestradiol and methylene blue dye from water using TiO₂, Mn₂O₃ and TiO₂/Mn₂O₃ thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 12, p. 9260–9269, 2020.

RIGUETO, C. V. T. et al. Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: An overview of opportunities and challenges. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, n. March, 2020.

RIGUETO, C. V. T.; ALESSANDRETTI, I.; DETTMER, A. Remoção de contaminantes emergentes de águas residuais por adsorção: Um Review. In: I Web Encontro Nacional de Engenharia **Química**. (Online) - 05 a 09 de julho de 2021. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/profile/Cesar-Toniciolli-Rigueto/publication/353052486>>. Acesso em: 30 de jun. de 2021.

RIOJA, J. DEL C. C. **Uso do resíduo siderúrgico na adsorção e peroxidação catalítica de 95 surfactante aniônico**. 2009. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

RIVA, F. et al. Monitoring emerging contaminants in the drinking water of Milan and assessment of the human risk. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 221, n. 3, p. 451–457, 2018.

ROCHA, L. S. et al. Recent advances on the development and application of magnetic activated carbon and char for the removal of pharmaceutical compounds from waters: A review. **Science of the Total Environment**, v. 718, p. 137272, 2020.

RODRIGUES, A. E.; SILVA, C. M. What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics?, **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1138–1142, 2016.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. Academic press, 1999.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Studies of the kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: On the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetic models by studying the pseudo-first-order kinetics. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 41, p. 15100–15110, 2007.

RUPAM, T. H. et al. Insights of the adsorbents surface chemical properties effect on water adsorption isotherms. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 192, p. 122842, 2022.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

RUXTON, C. H. S. The impact of caffeine on mood, cognitive function, performance and hydration: a review of benefits and risks. **Nutrition bulletin**, v. 33, p. 15–25, 2008.

SAADI, R. et al. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 5, p. 787–799, 2015.

SALAZAR, H. et al. Photocatalytic and antimicrobial multifunctional nanocomposite membranes for emerging pollutants water treatment applications. **Chemosphere**, v. 250, 2020.

SALVESTRINI, S.; AMBROSONE, L.; KOPINKE, F. D. Some mistakes and misinterpretations in the analysis of thermodynamic adsorption data. **Journal of Molecular Liquids**, v. 352, p. 118762, 2022.

SALLMANN, A. R. The history of diclofenac. **The American Journal of Medicine**, v. 80, n. 4, p. 29-33, 1986.

SANTOS, S. V. dos. **Utilização de resíduos siderúrgicos como adsorventes de baixo custo no tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas**. 2013. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente, Saneamento e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SANTOS, M. C. DA E. et al. Catalisadores baseados em óxidos de ferro suportados em carvão ativado destinados à reação de fenton para degradação de poluentes orgânicos: uma revisão bibliográfica. **XVII SEPA - Seminário Estudantil de Produção Acadêmica, UNIFACS**, v. 17, n. 5, p. 243–253, 2018.

SANTOS, D. et al. Evaluation of caffeine adsorption by MgAl-LDH/biochar composite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 31, p. 31804–31811, 2019.

SAOOD MANZAR, M. et al. Comparative adsorption of Eriochrome Black T and Tetracycline by NaOH-modified steel dust: Kinetic and process modeling. **Separation and Purification Technology**, v. 287, n. December 2021, 2022.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. Canadian aquatic science and environmental legislation under threat. **Marine Pollution Bulletin**, v. 69, n. 1–2, p. 1–2, 2013.

SCHETTINO JUNIOR, M. A. **Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição do pentacarbonil ferro**. 2009. Tese (Doutorado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

SEN, S.; NANDI, S.; DUTTA, S. Application of RSM and ANN for optimization and modeling of biosorption of chromium (VI) using cyanobacterial biomass. **Applied Water Science**, v. 8, n. 5, p. 1–12, 2018.

SCHMEROLD, Ivo; VAN GEIJLSWIJK, Inge; GEHRING, Ronette. European regulations on the use of antibiotics in veterinary medicine. **European journal of pharmaceutical sciences**, v. 189, p. 106473, 2023.

SHAABAN, A. et al. Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups. **Procedia Engineering**, v. 68, p. 365–371, 2013.

SHAH, A. I. et al. Prospectives and challenges of wastewater treatment technologies to combat contaminants of emerging concerns. **Ecological Engineering**, v. 152, n1, p. 105882, 2020.

SHAHRASHOUB, M.; BAKHTIARI, S. The efficiency of activated carbon/magnetite nanoparticles composites in copper removal: Industrial waste recovery, green synthesis, characterization, and adsorption-desorption studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 311, n. August 2020, p. 110692, 2021.

SHAO, Y. et al. Preparation of wheat straw-supported Nanoscale Zero-Valent Iron and its removal performance on ciprofloxacin. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 158, n. December 2017, p. 100–107, 2018.

SHIN, H. S.; KIM, J. Isotherm, kinetic and thermodynamic characteristics of adsorption of paclitaxel onto Diaion HP-20. **Process Biochemistry**, v. 51, n. 7, p. 917–924, 2016.

SHRIMALI, K. et al. The surface state of hematite and its wetting characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 477, p. 16–24, 2016.

SHUIBO, Xie et al. Removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite. **Journal of environmental radioactivity**, v. 100, n. 2, p. 162-166, 2009.

SILVA, G. F.; FREITAS, L. C.; ORTIZ, N. Steel magnetic residue used as substrate to treat and adsorb amoxicillin- kinetic studies. **Environmental Pollution**, v. 82, p. 255–261, 2013.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Quimica Nova**, v. 38, n. 3, p. 393–398, 2014.

SILVA, R. T. S. DA et al. Simulação numérica e ensaios experimentais da remoção de Fe (III) da água para utilização nas indústrias alimentícias. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 20, n. 4, p. 653–663, 2015.

SILVA, J. A. DA. **Determinação de cafeína em águas superficiais como indicador de contaminação por esgoto doméstico**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada). Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016a.

SILVA, M. N. DA. **Determinação de desreguladores endócrinos na água e no**

sedimentos do açude Santo Anastácio na cidade de Fortaleza/Ce. 2016. Dissertação (Mestre em Química). Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal Do Ceará, Fortaleza, 2016b.

SILVA, T. et al. Agregação de valor à resíduo agroindustrial: Remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim. **Revista Materia**, v. 23, n. 1, 2018.

SILVA, V. F. DA; WOLFF, D. B.; CARISSIMI, E. Contaminação de efluentes por amoxicilina: consequências ambientais e métodos de remoção. **Brazilian Journal of Science**, v. 1, n. 2, p. 8–20, 2022.

SINGH, S.; KAUSHAL, A. Adsorption Phenomenon and Its Application in Removal of Lead from Waste Adsorption Phenomenon and Its Application in Removal of Lead from Waste Water : A Review. **International Journal of Hydrology**, v. 1, n. September, p. 12, 2017.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948.

SOBRAL, M. F. et al. Escória de siderurgia e seus efeitos nos teores de nutrientes e metais pesados em cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 8, p. 867–872, 2011.

SODHI, K. K.; KUMAR, M.; SINGH, D. K. Insight into the amoxicillin resistance, ecotoxicity, and remediation strategies. **Journal of Water Process Engineering**, v. 39, n. September 2020, p. 101858, 2021.

SOPHIA A., C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, n. December 2017, p. 1–17, 2018.

SOTELO, J. L. et al. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 7, p. 967–974, 2012.

SOTELO, J. L. et al. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 443–453, 2014.

SOUSA, J. C. G. et al. Monitoring of the 17 EU Watch List contaminants of emerging concern in the Ave and the Sousa Rivers. **Science of the Total Environment**, v. 649, p. 1083–1095, 2019.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J. **Fundamentos de química analítica**. Volume n 2. Reverté, 2020.

STJEPANOVIĆ, M. et al. Adsorption of Diclofenac onto Activated Carbons. **Kemija u Industriji**, v. 72, 2023.

STUART, M. et al. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 416, p. 1–21, 2012.

SUN, Y. et al. Characteristics of water quality of municipal wastewater treatment plants in China: Implications for resources utilization and management. **Journal of Cleaner Production**, v. 131, p. 1–9, 2016.

SUN, Y. P. et al. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 308, n. 1–3, p. 60–66, 2007.

SUMNER, M. E. (Ed.). **Handbook of soil science**. CRC press, 1999.

SZABÓ, Lili et al. Investigation of the sorption of 17 α -ethynylestradiol (EE2) on soils formed under aerobic and anaerobic conditions. **Chemosphere**, v. 240, p. 124817, 2020.

TAMANNA, K. et al. Utilization of wood waste ash in construction technology: A review. **Construction and Building Materials**, v. 237, p. 117654, 2020.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.

TEODOSIU, C. et al. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p. 1210–1221, 2018.

TONUCCI, M. C.; GURGEL, L. V. A.; DE AQUINO, S. F. Activated carbons from agricultural byproducts (pine tree and coconut shell), coal, and carbon nanotubes as adsorbents for removal of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 111–121, 2015.

THAI T; SALISBURY B.H.; ZITO P.M. **Ciprofloxacin**. [Updated 2022 Sep 2]. In: StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; 2022 Jan-. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK535454/>>. Acesso em: 22 de Nov. de 2022.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology & Design, Butterworth-Heinemann**, 1998.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

THORN, C. F. et al. Caffeine pathway. **Pharmacogenet Genomic**, v. 22, n. 5, p. 389–395, 2012.

TIMOFEEVA, S. S.; TYUKALOVA, O. V.; TIMOFEEV, S. S. Environmental risk and possibilities of ciprofloxacin phytoremediation. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 1061, n. 1, 2022.

TRAN, N. H. et al. Occurrence and suitability of pharmaceuticals and personal care products as molecular markers for raw wastewater contamination in surface water and

groundwater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 6, p. 4727–4740, 2014.

TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017.

TRAN, H. N. et al. Thermodynamic parameters of liquid–phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106674, 2021.

TRAN, H. N. et al. Revisiting the calculation of thermodynamic parameters of adsorption processes from the modified equilibrium constant of the Redlich–Peterson model. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 98, n. 2, p. 462–472, 2023.

TRISTÃO, J. C. **Materiais nanoestruturados magnéticos à base de ferro recobertos por carbono: síntese, caracterização e aplicações**. Tese de Doutorado em Ciências - Química, Universidade Federal de Minas Gerais, p. 153, 2010.

VAN BOECKEL, Thomas P. et al. Global trends in antimicrobial use in food animals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 18, p. 5649–5654, 2015.

VERA, Luisa Mayra et al. Fixed bed column modeling of lead (II) and cadmium (II) ions biosorption on sugarcane bagasse. **Environmental Engineering Research**, v. 24, n. 1, p.31–37, 2019.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. Contaminant Candidate List (CCL) and Regulatory Determination. **Contaminant Candidate List 5 (CCL 5)**. Washington, DC, 2022. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-5-ccl-5>>. Acesso em: 20 jan.2023.

URDIALES, Cristian, et al. Variable surface charge of humic acid-ferrihydrite composite: Influence of electrolytes on ciprofloxacin adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 385, n. July 2019, p. 121520, 2020.

VECLANI, D.; MELCHIOR, A. Adsorption of ciprofloxacin on carbon nanotubes: Insights from molecular dynamics simulations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 298, p. 111977, 2020.

VERGEYNST, L. et al. Multi-residue analysis of pharmaceuticals in wastewater by liquid chromatography–magnetic sector mass spectrometry: method quality assessment and application in a Belgian case study. **Chemosphere**, v. 119, p. S2–S8, 2015.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Editora UFMG, 1996.

WANG, P. et al. Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 116–124, 2014.

WANG, S. YE et al. Regeneration of magnetic biochar derived from eucalyptus leaf residue for lead(II) removal. **Bioresource Technology**, v. 186, p. 360–364, 2015.

WANG, J.; WANG, S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 620–640, 2016.

WANG, M. et al. Study of ciprofloxacin adsorption and regeneration of activated carbon prepared from *Enteromorpha prolifera* impregnated with H₃PO₄ and sodium benzenesulfonate. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 139, n. January, p. 36–42, 2017.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, 2020.

WANG, M. et al. Treatment of Cd(II) and As(V) co-contamination in aqueous environment by steel slag-biochar composites and its mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 447, n. 30, p. 130784, 2023.

WEBB, P. A.; ORR, C. Analytical methods in fine particle technology. **Micromeritics Instrument Corp**, 1997.

WEBER JR, Walter J.; MORRIS, J. Carrell. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the sanitary engineering division**, v. 89, n. 2, p. 31-59, 1963.

WEINERT, P. L.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R. Spectrophotometric determination of sildenafil citrate in pharmaceutical formulations. **Quimica Nova**, v. 31, n. 5, p. 1112–1116, 2008.

WEI, Qiqi et al. Insight into the inhibitory mechanism of inorganic ligands on the adsorption of tetracycline onto hematite. **Journal of Environmental Management**, v. 302, p. 114056, 2022.

WENG, X. et al. Clay supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles used for reductive degradation of amoxicillin in aqueous solution: Characterization and kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 443, p. 404–409, 2014.

WILLSON, C. The clinical toxicology of caffeine: A review and case study. **Toxicology Reports**, v. 5, n. October, p. 1140–1152, 2018.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2–3, p. 366–373, 2009.

XIA, Mengdan et al. Removal of Hg (II) in aqueous solutions through physical and chemical adsorption principles. **RSC advances**, v. 9, n. 36, p. 20941-20953, 2019.

XU, P. et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 424, p. 1–10, 2012.

YAGHMAEIAN, K.; MOUSSAVI, G.; ALAHABADI, A. Removal of amoxicillin from contaminated water using NH₄Cl-activated carbon: CONTINUOUS flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 538–544, 2014.

YANG, Ralph T. **Adsorbents: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2003.

YANG, Q. et al. Porous three-component hybrid hydrogen-bonded covalent organic polymers: Design, synthesis and ciprofloxacin adsorption. **European Polymer Journal**, v. 123, n. December 2019, p. 109445, 2020.

YAO, J. et al. Role of magnetic substances in adsorption removal of ciprofloxacin by gamma ferric oxide and ferrites co-modified carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 638, p. 872–881, 2023.

YELLISHETTY, M. et al. Environmental life-cycle comparisons of steel production and recycling: Sustainability issues, problems and prospects. **Environmental Science and Policy**, v. 14, n. 6, p. 650–663, 2011.

YI, Y. et al. Pyrolysis of different biomass pre-impregnated with steel pickling waste liquor to prepare magnetic biochars and their use for the degradation of metronidazole. **Bioresource Technology**, v. 289, n. June, p. 121613, 2019.

YLMEN, R.; JÄGLID, U. Carbonation of Portland cement studied by diffuse reflection Fourier transform infrared spectroscopy. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 7, n. 2, p. 119-125, 2013.

YOUSEF, R.; QIBLAWEY, H.; EL-NAAS, M. H. Adsorption as a process for produced water treatment: A review. **Processes**, v. 8, n. 12, p. 1–22, 2020.

YU, Fei et al. Adsorption removal of ciprofloxacin by multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 588–595, 2016.

ZENG, S.; CHOI, Y.; KAN, E. Iron-activated bermudagrass-derived biochar for adsorption of aqueous sulfamethoxazole: effects of iron impregnation ratio on biochar properties, adsorption, and regeneration. **Science of the Total Environment**, v. 750, p. 141691, 2021.

ZHANG, B. et al. Response surface methodology approach for optimization of ciprofloxacin adsorption using activated carbon derived from the residue of desilicated rice husk. **Journal of Molecular Liquids**, v. 238, p. 316–325, 2017.

ZHANG, H. et al. Fundamental insights into ciprofloxacin adsorption by sulfate-reducing bacteria sludge: Mechanisms and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, n. June, p. 122103, 2019.

ZHENG, Chaofan et al. Structural design of magnetic biosorbents for the removal of ciprofloxacin from water. **Bioresource technology**, v. 296, p. 122288, 2020.

ZHOU, Yue et al. A novel Fe₃O₄/graphene oxide/citrus peel-derived bio-char based nanocomposite with enhanced adsorption affinity and sensitivity of ciprofloxacin and sparfloxacin. **Bioresource Technology**, v. 292, p. 121951, 2019.

ZHU, S.; CHEN, H.; LI, J. Sources, distribution and potential risks of pharmaceuticals and personal care products in Qingshan Lake basin, Eastern China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 96, p. 154–159, 2013.

ZUBAIR, M. et al. Production of magnetic biochar-steel dust composites for enhanced phosphate adsorption. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, n. December 2021, p. 102793, 2022a.

ZUBAIR, M. et al. Production of magnetic biochar-steel dust composites for enhanced phosphate adsorption. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, n. April, 2022b.

ZUCCATO, E. et al. Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 1042–1048, 2010.